

ELECTROLYTE COMPOSITION, PHOTOELECTRIC TRANSFER ELEMENT AND PHOTO-ELECTROCHEMICAL BATTERY

Patent number: JP2000323190
Publication date: 2000-11-24
Inventor: WARIISHI KOJI
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD
Classification:
- international: H01M14/00; C08F26/06; C08L39/04; G01N27/28;
H01L31/04; H01B1/06
- european:
Application number: JP19990134946 19990514
Priority number(s): JP19990134946 19990514

Abstract of JP2000323190

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrolyte with excellent optical durability and charge-transporting capability by using a cross-linked polymer obtained by reacting a pendant type high molecular compound having a nitrogen-containing heterocyclic group at its side chain end with an electrophilic agent having a specific functionality or above. **SOLUTION:** A cross-linked polymer is obtained by reacting an electrophilic agent having bifunctionality or above with a high molecular compound expressed by the formula, (R1 is H or a 1-4C alkyl group; L is a bivalent combination group; Z is a nitrogen-containing heterocyclic group; E is a group derived from a compound containing an ethylenic unsaturated group; (x) and (y) are each weight composition ratios of a repetitive unit, and are 5-100 wt.% and 0-95 wt.%, respectively). The nitrogen-containing heterocyclic group is preferably a pyridine ring or imidazole ring each of which is a nitrogen-containing unsaturated 5-6 membered ring, and the electrophilic agent is at least one kind selected from alkyl halide, aralkyl halide and sulfonate compounds. This electrolyte composition for a photoelectric transfer element is obtained by reacting and cross-linking the nitrogen-containing high-polymer compound with the electrophilic agent in the presence of a salt such as a combination of I2 and iodide.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-323190
(P2000-323190A)

(43) 公開日 平成12年11月24日 (2000. 11. 24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 4 J 0 0 2
C 0 8 F 26/06		C 0 8 F 26/06	4 J 1 0 0
C 0 8 L 39/04		C 0 8 L 39/04	5 F 0 5 1
G 0 1 N 27/28		G 0 1 N 27/28	Z 5 G 3 0 1
H 0 1 L 31/04		H 0 1 B 1/06	A 5 H 0 3 2
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 38 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-134946

(22) 出願日 平成11年5月14日 (1999. 5. 14)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 割石 幸司

神奈川県南足柄市中沼210 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100080012

弁理士 高石 橋馬

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解質組成物、光電変換素子および光電気化学電池

(57) 【要約】

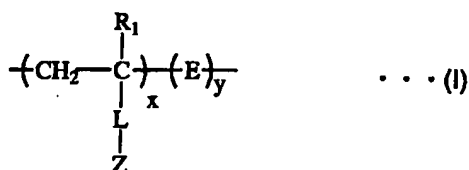
【課題】 耐久性および電荷輸送能にすぐれた新規な電解質を提供し、さらには、これを用いた光電変換特性および耐久性に優れた光電変換素子および光電気化学電池を提供する。

【解決手段】 側鎖末端に窒素含有複素環を有するペンダント型高分子化合物と該窒素原子に対する求電子剤との反応によって得られる架橋重合体を含む電解質、ならびにこれを用いた光電変換素子および電気化学電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)

【化1】



(ただしR₁は水素原子または炭素数が1～4個のアルキル基を表し、Lは2価の連結基を表し、Zは含窒素複素環基を表し、Eはエチレン性不飽和基を含有する化合物から誘導される基を表わし、xおよびyは繰り返し単位の重量組成比を表わし、xは5～100重量%、yは0～95重量%である。)により表される高分子化合物に2官能性以上の求電子剤を反応させて得られる架橋重合体を含むことを特徴とする電解質組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の電解質組成物において、前記含窒素複素環基Zが含窒素不飽和5～6員環であることを特徴とする電解質組成物。

【請求項3】 請求項1または2に記載の電解質組成物において、前記含窒素複素環基Zがピリジン環またはイミダゾール環であることを特徴とする電解質組成物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の電解質組成物において、前記2官能性以上の求電子剤が、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アラルキル、スルホン酸エステル化合物から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする電解質組成物。

【請求項5】 導電性支持体、感光層、電荷移動層、対極の順に積層された光電変換素子において、前記電荷移動層が請求項1～4のいずれかに記載の電解質組成物を含むことを特徴とする光電変換素子。

【請求項6】 請求項5に記載の光電変換素子において、前記感光層が色素によって増感された微粒子半導体からなることを特徴とする光電変換素子。

【請求項7】 請求項5または6に記載の光電変換素子において、前記感光層が、半導体微粒子と当該半導体微粒子の間の空隙に充填された前記電解質組成物とからなることを特徴とする光電変換素子。

【請求項8】 請求項5～7のいずれかに記載の光電変換素子を用いたことを特徴とする光電気化学電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電池、キャパシター、センサー、表示素子、記録素子等の電気化学的素子に用いるのに好適な電解質組成物、ならびにこの電解質組成物と半導体感光剤とを用いた光電変換素子および光電気化学電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から電池、キャパシター、センサ

ー、表示素子、記録素子等の電気化学的素子の電解質として液状電解質が用いられてきた。しかし、液状電解質は長期間の使用や保存の間に液漏れが発生することがあり、信頼性に欠けていた。

【0003】 例えばNature (第353巻、第737～740頁、1991年) および米国特許4927721号等は色素により増感された半導体粒子を用いた光電変換素子(以下「色素増感光電変換素子」という)およびこれを用いた光電気化学電池を開示しているが、これらにおいても電荷輸送層に液状電解質を用いているため、長期にわたる使用により電解液が漏洩または枯渇し、光電変換効率が著しく低下したり、素子として機能しなくなることが懸念されている。

【0004】 このような欠点を克服するため、国際特許93/20565号は固体電解質を用いた光電変換素子を提案しており、また特開平7-2881142号、Solid State Ionics, 89, 263 (1986) および特開平9-27352号は、架橋ポリエチレンオキシド系高分子固体電解質を用いて固体化した光電変換素子を提案している。しかしながら、これらの固体電解質を用いた光電変換素子は光電変換特性、特に短絡電流密度が不十分なレベルにあるのみならず、耐久性も十分なレベルにないことが分かった。

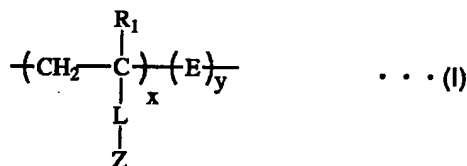
【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従って本発明の目的は、従来の問題点を解決する光耐久性及び電荷輸送能に優れた電解質組成物を提供することである。本発明のもう1つの目的は、この電解質組成物を用いたために優れた光電変換特性および耐久性を有する光電変換素子、およびかかる光電変換素子を有する光電気化学電池を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は下記式(1)

【化2】



(ただしR₁は水素原子または炭素数が1～4個のアルキル基を表し、Lは2価の連結基を表し、Zは含窒素複素環基を表し、Eはエチレン性不飽和基を含有する化合物から誘導される基を表わし、xおよびyは繰り返し単位の重量組成比を表わし、xは5～100重量%、yは0～95重量%である。)により表される高分子化合物と2官能性以上の求電子剤とを反応させて得られる架橋重合体を使用することにより耐久性及び電荷輸送能に優れた電解質組成物が得られることを発見し、本発明に想到した。

【0007】 また本発明の光電変換素子は、導電性支持

体、感光層、電荷移動層及び対極の順に積層されており、電荷移動層が上記電解質組成物を含むことを特徴とする。

【0008】さらに本発明の光電気化学電池は、上記光電変換素子を有することを特徴とする。

【0009】本発明はまた下記条件を満たすことにより、一層優れた光電変換特性及び耐久性を有する電解質組成物、光電変換素子および光電気化学電池が得られる。

(1) 式(I)において、含窒素複素環基Z中の含窒素複素環は、ピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環、モルホリン環、ピペリジン環およびピペラジン環からなる群から選ばれた少なくとも一種であることが好ましい。

(2) 2官能性以上の求電子剤は、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アラルキル、スルホン酸エステル化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

(3) 式(I)により表される高分子化合物の架橋重合体は、塩を溶解した溶媒中で反応させて得られることが好ましい。

(4) 上記の光電変換素子において、電荷移動層は上記(1)~(3)のいずれかの電解質組成物を含むのが好ましい。

(5) 上記光電変換素子において、感光層は色素により増感された半導体微粒子と、前記色素増感半導体微粒子の間の空隙に充填された電解質組成物とからなるのが好ましい。半導体微粒子としては二酸化チタン微粒子が好ましい。また色素は金属錯体色素、フタロシアニン色素またはポリメチン色素であるのが好ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の光電変換素子および光電気化学電池は、側鎖末端に窒素含有複素環を有するペンダント型高分子化合物と該窒素原子に対する求電子剤との反応によって得られる架橋重合体を含む電解質組成物を用いることを特徴とする。これにより、光電変換特性に優れ、かつ特性の経時劣化を防止した光電変換素子および光電気化学電池が得られる。

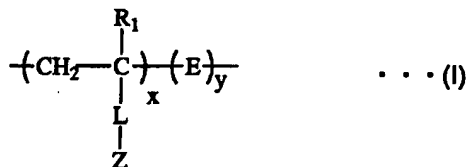
【0011】[1]電解質組成物

本発明の電解質組成物は、(A)窒素含有高分子化合物と(B)求電子剤との反応によって得られる架橋重合体を含むものである。以下これらの化合物および反応条件について詳述する。

【0012】(A)窒素含有高分子化合物

窒素含有高分子化合物における含窒素複素環基Zの窒素原子が、求電子剤によりアルキル化または4級化されることにより、架橋重合体が形成される。窒素含有高分子化合物とは、側鎖末端に窒素含有複素環基Zを有するペンダント型高分子化合物であり、下記(I)により表すことができる。

【化3】



(ただしR₁は水素原子または炭素数が1~4個のアルキル基を表し、Lは2価の連結基を表し、Zは含窒素複素環基を表し、Eはエチレン性不飽和基を含有する化合物から誘導される基を表わし、xおよびyは繰り返し単位の重量組成比を表わし、xは5~100重量%、yは0~95重量%である。)

【0013】Zにより表される含窒素複素環基中の含窒素複素環は、不飽和環でも飽和環でもよく、窒素原子以外の原子を有していてもよい。不飽和複素環としては、例えばピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環等が挙げられる。また飽和複素環としては、モルホリン環、ピペリジン環、ピペラジン環等が挙げられる。好ましい含窒素複素環は不飽和複素環であり、さらに好ましくはピリジン環またはイミダゾール環である。これらは無置換である方が好ましいが、メチル基等のアルキル基等で置換されていてもよい。

【0014】R₁は水素原子または炭素数1~4のアルキル基を表す。R₁としては水素原子またはメチル基が好ましい。

【0015】連結基Lは、C、O、NおよびSからなる群から選ばれた少なくとも一種の原子を有する2価の連結基なら何でもよいが、-COO-、-OCO-、-CON(R₂)-または-N(R₃)-CO-、あるいはこれらの基の1つ以上とアルキレン基、アリーレン基およびO-から選ばれる1つ以上の2価の基とを組み合わせ得られる連結基が好ましい。ただし、R₂およびR₃は、水素原子または低級アルキル基であり、好ましくは水素原子または炭素数1~6のアルキル基である。ここで、アルキレン基またはアリーレン基は、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、水酸基、アミノ基、ニトロ基、カルボキシ基、カルバモイル基、スルホン酸基、スルホンアミド基、アシル基(例えばホルミル基、アセチル基)、アシルオキシ基、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド基、ベンズアミド基)、アルキル基、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基)、アコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリール基、アリーロキシ基(例えばフェノキシ)、アリールスルホニル基等の置換基を有していてもよい。

【0016】これらのうち、-COO-、-COO-(CH₂CH₂O)_n- (nは1から30までの整数)、-COO-(C₃H₆O)_n- (nは1から30までの整数)、-COO-(CH₂)_n- (nは1から10まで

の整数)、 $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_n-$ (n は1から10までの整数)、 $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_m-\text{OCO}-(\text{CH}_2)_n-$ (m, n は1から10までの整数)、 $-\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CO}-$ (n は1から30までの整数)、 $-\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-$ (m は1から30までの整数、 n は1から10までの整数)、 $-\text{COO}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n-\text{CO}-$ (n は1から30までの整数)、 $-\text{COO}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-$ (m は1から30までの整数、 n は1から10までの整数)、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_n-$ (n は1から10までの整数)、 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-(\text{C}_3\text{H}_6)_3-\text{NHCO}-$ (n は1から30までの整数)、 $-\text{CONH}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NHCO}-$ (n は1から30までの整数)、 $-\text{CONH}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NHCO}-$ (n は1から30までの整数)、 $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{COO}-$ (n は1から10までの整数)、 $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_n-\text{NHCO}-$ (n は1から10までの整数)、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{OCO}-(\text{CH}_2)_n-$ (n は1から10までの整数)、 $-\text{O}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_n-$ (n は1から10までの整数)、 $-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_n-$ (n は1から10までの整数)、 $-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CONH}-$ (n は1から10までの整数)、 $-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_m-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-$ (m, n は1から10までの整数)または $-\text{NHC}(\text{O}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{OCO}-$ (n は1から10までの整数)が特に好ましい。

【0017】Eはエチレン性不飽和基を含有する化合物から誘導される繰り返し単位を表わす。Eで表わされる繰り返し単位を誘導するエチレン性不飽和基を有する化合物の好ましい例としては、アクリル酸または α -アルキルアクリル酸(例えばメタクリル酸など)類から誘導されるエステル類もしくはアミド類(例えば、N-iso-プロピルアクリルアミド、N-n-ブチルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アクリルアミドプロピトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、iso-プロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-メチル-2-ニトロプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、iso-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、t-ペンチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-メトキシエトキシエチルアクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、2,2-ジメチルブチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、n-ペンチルアクリレート、3-ペンチルアクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロペンチルアクリレート、セチルアクリレート、ベンジルアクリレート、n-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリ

レート、4-メチルシクロペンチルアクリレート、ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、n-オクタデシルアクリレート、メチルメタクリレート、2-メトキシエトキシエチルメタクリレート、エチレングリコールエチルカーボネートメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、iso-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、t-ペンチルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、n-オクタデシルメタクリレート、2-イソボルニルメタクリレート、2-ノルボルニルメチルメタクリレート、5-ノルボルネン-2-イルメチルメタクリレート、3-メチル-2-ノルボルニルメチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレートなど)、ビニルエステル類(例えば、酢酸ビニルなど)、マレイン酸またはフマル酸から誘導されるエステル類(マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチルなど)、マレイン酸、フマル酸、p-スチレンスルホン酸のナトリウム塩、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ジエン類(例えば、ブタジエン、シクロペンタジエン、イソブレンなど)、芳香族ビニル化合物(例えば、スチレン、p-クロロスチレン、t-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウムなど)、N-ビニルホルムアミド、N-ビニル-N-メチルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-N-メチルアセトアミド、ビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸ナトリウム、ビニリデンフルオリド、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル類(例えば、メチルビニルエーテルなど)、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、N-フェニルマレイミド等が挙げられる。

【0018】上記以外エチレン性不飽和基を有する化合物はリサーチディスクロージャーNo. 1995 (1980年、7月)に記載されているものを使用することができる。

【0019】xおよびyはそれぞれ含窒素複素環基Zを含有する繰り返し単位及びエチレン性不飽和基を含有する化合物から誘導される繰り返し単位の重量組成比をあらわし、xは5~100重量%、yは0~95重量%が好ましい。より好ましくはxが10~95重量%、yが5~90重量%である。Zを含有する繰り返し単位及びエチレン性不飽和基を有する構成単位は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

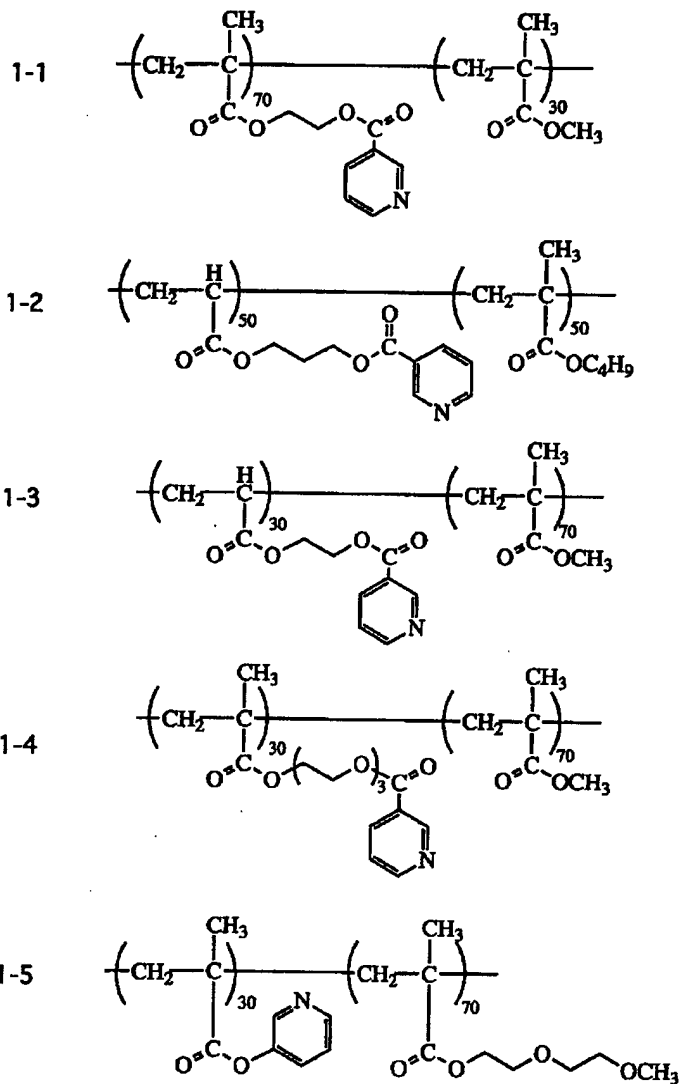
【0020】窒素含有高分子化合物の重量平均分子量は、1000~100万が好ましい。より好ましくは、2000~10万である。

【0021】以下に式(I)で表わされる窒素含有高分

子化合物の好ましい具...示すが、本発明はこれらに
限定されるものではない。

【0022】

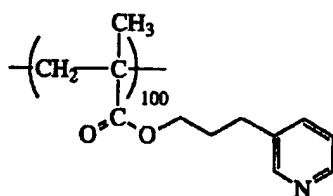
【化4】



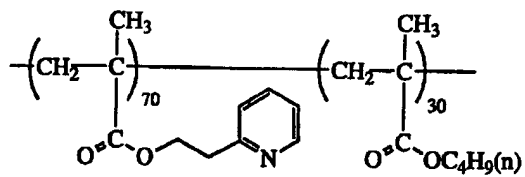
【0023】

【化5】

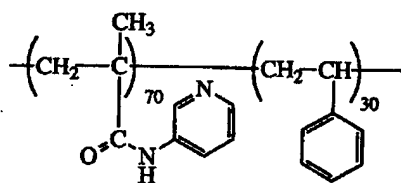
1-6



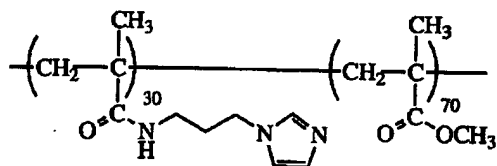
1-7



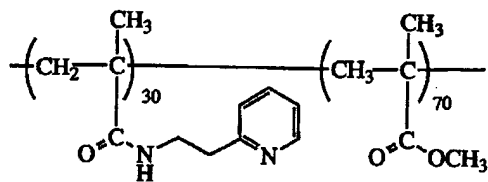
1-8



1-9

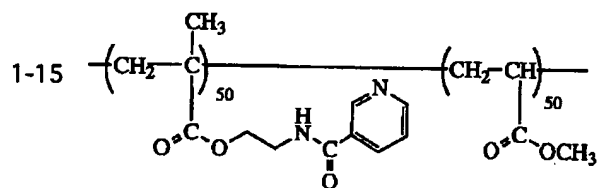
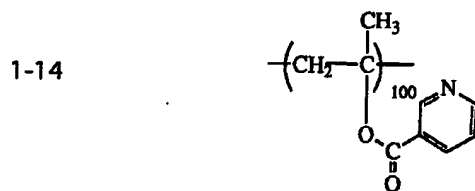
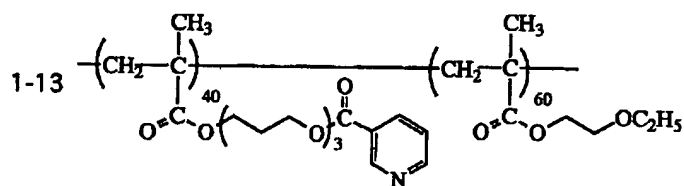
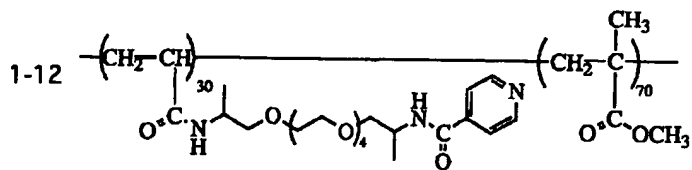
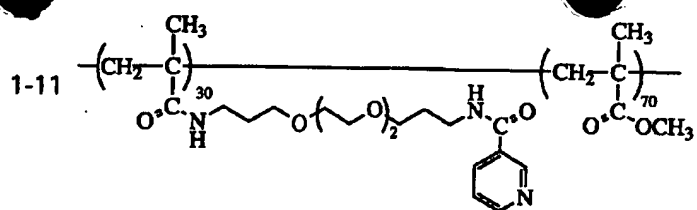


1-10



【0024】

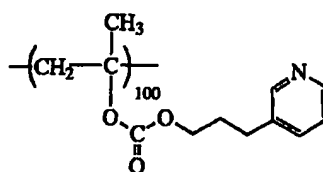
【化6】



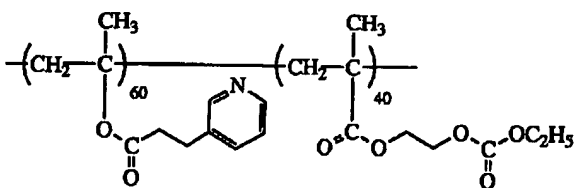
【0025】

【化7】

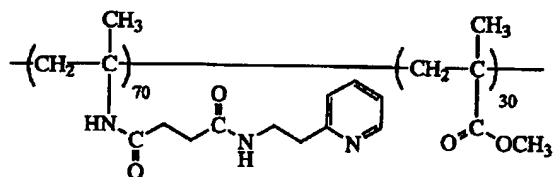
1-16



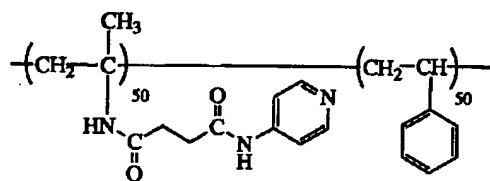
1-17



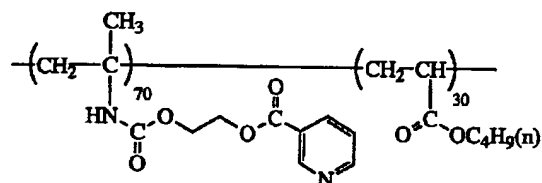
1-18



1-19



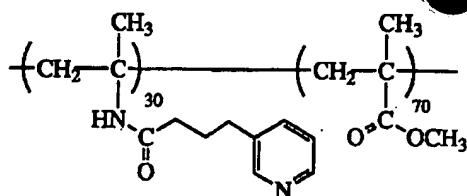
1-20



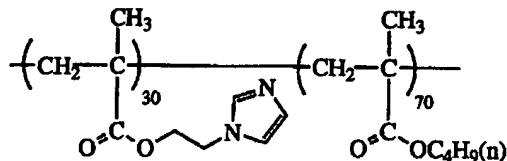
【0026】

【化8】

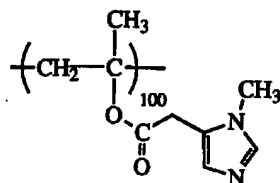
1-21



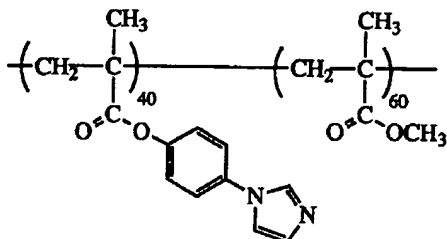
1-22



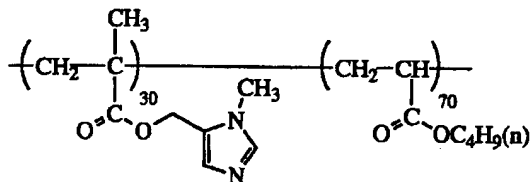
1-23



1-24



1-25



【0027】式(1)で表される窒素含有高分子化合物は、大津隆行・木下雅悦共著：高分子合成の実験法（化学同人）や大津隆行：講座重合反応論1ラジカル重合

(1)（化学同人）に記載された一般的な高分子合成法であるラジカル重合によって合成することができる。窒素含有高分子化合物は、加熱、光、電子線、また電気化学的にラジカル重合することができるが、特に加熱によってラジカル重合させることが好ましい。加熱により形成される場合に好ましく使用される重合開始剤は、例えば、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2,2-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ジメチル2,2-アゾビスイソブチレートなどのアゾ系開始剤、ラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオクトエートなどの過酸化物系開始剤等である。

【0028】(B)求電子剤

前記の窒素含有高分子と反応させる求電子剤は、窒素原子に対して求電子反応可能な2官能以上の化合物であれば特に限定はないが、例えば、2官能以上のハロゲン化アルキル、ハロゲン化アラルキル、スルホン酸エステル、酸無水物、酸クロライド、イソシアネートなどが挙げられる。これらのうちより好ましいものはハロゲン化アルキル、ハロゲン化アラルキルまたはスルホン酸エステルであり、ハロゲン化アルキルまたはハロゲン化アラルキルが特に好ましく、ハロゲン化アルキルが最も好ましい。2官能以上のハロゲン化アルキルおよびハロゲン化アラルキルのアルキレン鎖にエーテル結合を有するものが最も好ましい態様である。

【0029】2官能以上のハロゲン化アルキル（アラルキル）としては、ヨウ化アルキル（アラルキル）、臭化アルキル（アラルキル）、塩化アルキル（アラルキル）などが挙げられる。これらのうち好ましくは、ヨウ化ア

ルキル（アラルキル）アルキル（アラルキル）で
あり、ヨウ化アルキル（アラルキル）が特に好ましい。

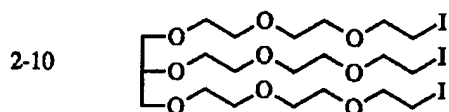
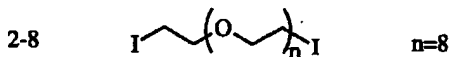
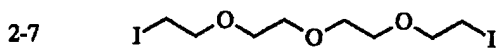
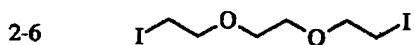
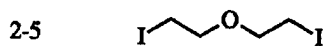
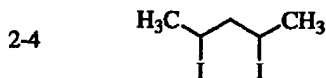
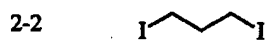
【0030】スルホン酸エステルとしては、メタンスル
ホン酸エステル、トリフルオロメタンスルホン酸エス
テルなどのアルキルスルホン酸エステル、p-トルエン
スルホン酸エステルなどのアリールスルホン酸エステル
などが挙げられる。

【0031】これら2官能以上の求電子剤の窒素原子と
の反応可能な部位の数は好ましくは、2～10であり、よ
り好ましくは、2～5であり、特に好ましくは2～4で
ある。

【0032】以下に求電子剤の好ましい具体例を示す
が、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0033】

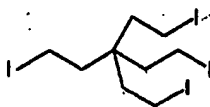
【化9】



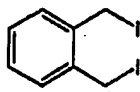
【0034】

【化10】

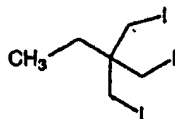
2-11



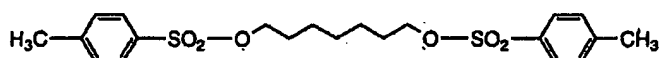
2-12



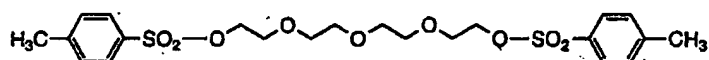
2-13



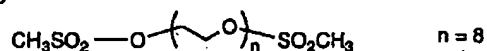
2-14



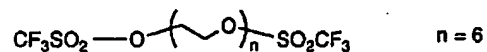
2-15



2-16



2-17



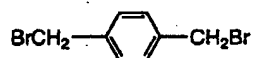
【0035】

【化11】

2-18



2-19



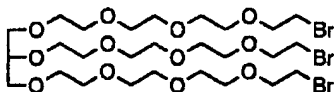
2-20



2-21



2-22



【0036】(C)架橋反応

本発明の電解質組成物に用いる架橋重合体は、式(I)により表される窒素含有高分子化合物の窒素原子と求電

子剤との架橋反応により得られる。架橋反応は、窒素含有高分子化合物と求電子剤の他に、塩が共存する状態で行うことが好ましい。本発明の電解質組成物において、塩は電解質として必須である。架橋後に塩を添加することもできるが、この場合架橋重合体中に塩を均一に分散させるのが困難となるので好ましくない。

【0037】反応溶液としては、(i)窒素含有高分子化合物、求電子剤、塩を溶媒に溶解したもの、あるいは(i)窒素含有高分子化合物を構成するモノマー類、重合開始剤、求電子剤、塩を溶媒に溶解したものをを用いることができるが、(i)を用いるのが好ましい。

【0038】塩としては、(a) I_2 とヨウ化物 (LiI , NaI , KI , CsI , CaI_2 等の金属ヨウ化物、またはテトラアルキルアンモニウムヨード、ピリジニウムヨード、イミダゾリウムヨード等の4級アンモニウム化合物のヨウ素塩等)との組み合わせ、(b) Br_2 と臭化物 ($LiBr$, $NaBr$, KBr , $CsBr$, $CaBr_2$ 等の金属臭化物、またはテトラアルキルアンモニウムブロマイド、ピリジニウムブロマイド等の4級アンモニウム化合物の臭素塩等)との組み合わせ、(c)フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセン-フェリシニウムイオン等の金属錯体、(d)ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール-ア

ルキルジスルフィド等、ヨウ化合物、(e) ビオロゲン色素、ヒドロキノンーキノン等を用いることができる。なかでも、 I_2 とLiIやピリジニウムヨウダイド、イミダゾリウムヨウダイド等の4級アンモニウム化合物のヨウ素塩とを組み合わせた電解質が好ましい。上記塩は混合して用いてもよい。またEP718288、W095/18456、J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 10, 3099(1996)、Inorg. Chem., 35, 1168~1178 (1996)に記載された室温で熔融状態の塩(熔融塩)を使用することもできる。熔融塩を電解質として使用する場合、溶媒は使用しなくても構わない。

【0039】溶媒としては、低粘度でイオン移動度が高いか、高誘電率で有効キャリアー濃度を高めるか、あるいはその両方であるために、優れたイオン伝導性を発現できる化合物を使用するのが望ましい。このような溶媒の例として、例えば下記のもの挙げられる。

【0040】(a) 炭酸エステル類

例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等が好ましい。

【0041】(b) ラクトン類

例えば γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプリロラクトン、クロトラクトン、 γ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン等が好ましい。

【0042】(c) エーテル類

例えばエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、トリメトキシメタン、エチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、1,3-ジオキサラン、1,4-ジオキサラン等が好ましい。

【0043】(d) アルコール類

例えばメタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル等が好ましい。

【0044】(e) グリコール類

例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等が好ましい。

【0045】(f) グリコールエーテル類

例えばエチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル等が好ましい。

【0046】(g) テトラヒドロフラン類

例えばテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等が好ましい。

【0047】(h) ニトリル類

例えばアセトニトリル、グルタロジニトリル、プロピオニトリル、メトキシアセトニトリル、ベンゾニトリル等が好ましい。

【0048】(i) 炭酸エステル類

例えばギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル等が好ましい。

【0049】(j) リン酸トリエステル類

例えばリン酸トリメチル、リン酸トリエチル等が好ましい。

【0050】(k) 複素環化合物類

例えばN-メチルピロリドン、4-メチル-1,3-ジオキサソラン、2-メチル-1,3-ジオキサソラン、3-メチル-2-オキサソリジノン、1,3-プロパンサルトン、スルホラン等が好ましい。

【0051】(l) その他

ジメチルスルホキシド、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ニトロメタン等の非プロトン性有機溶媒、水等が好ましい。

【0052】これらの中では、炭酸エステル系、ニトリル系、複素環化合物系の溶媒が好ましい。これらの溶媒は必要に応じて二種以上を混合して用いてもよい。

【0053】反応溶液中の窒素含有高分子化合物の濃度は、〔溶媒+窒素含有高分子化合物+塩〕を100重量%として1~80重量%であるのが好ましく、3~70重量%がより好ましい。窒素含有高分子化合物が1重量%未満であると、強度が不十分となり、また80重量%を超えるとキャリアの移動度が低下するので好ましくない。なお窒素含有高分子化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0054】反応溶液中の求電子剤の濃度は、窒素含有高分子化合物の被反応性窒素原子のモル数に対する求電子部位のモル比が0.02~2となるように設定するのが好ましく、より好ましくは0.05~1.5である。なお求電子剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0055】反応溶液中の塩の濃度は、0.05~2mol/Lとするのが好ましく、0.1~1.5mol/Lとするのがより好ましい。また本発明の電解質組成物にヨウ素(臭素塩のときは臭素)を添加して酸化還元対を予め生成させておくこともできるが、その場合の好ましいヨウ素または臭素の添加濃度は0.01~0.3mol/Lである。

【0056】本発明の電解質組成物において架橋重合体の占める割合は2~80重量%であることが好ましい。

【0057】本発明の電解質組成物からなる電解質層は、キャスト法、塗布法、浸漬法、含浸法、浸透法等により電極上に反応溶液層を形成し、次いで加熱反応により架橋せしめることにより、製造することができる。

【0058】塗布法によって電解質層を形成する場合、窒素含有高分子、求電子剤、塩を溶解した溶媒からなる塗布溶液にレベリング剤等の塗布性改良剤などの添加剤

を添加し調整した均一スピンコート法、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、或いは、米国特許第2681294号記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法、または米国特許第2761418号、同3508947号、同2761791号記載の多層同時塗布方法等の方法により塗布し、次いで加熱して架橋させる。加熱温度は色素の耐熱温度等により適当に選択されるが、好ましくは、10℃以上200℃以下であり、さらに好ましくは、30℃以上150℃以下である。また、その加熱時間は加熱温度等にもよるが、5分～72時間程度である。

【0059】酸化還元対を生成させるために電解質組成物にヨウ素などを導入する場合、前述の電解質溶液に添加するほか、電解質層の形成後、これをヨウ素などと共に密閉容器内に置き、電解質組成物中に拡散させる手法等により導入することができる。また、ヨウ素などは後述の対極に塗布あるいは蒸着する方法により光電気化学電池として用いる光電変換素子を組み立てたときに電解質層中に導入することができる。

【0060】[2] 光電変換素子

本発明の光電変換素子は、導電性支持体、感光層、前述の電解質組成物を含む電荷移動層および対極の順に積層したものである。好ましくは、図1に示すように、導電性支持体10、感光層20、電荷移動層30および対極40の順に積層し、前記導電性支持体層10を基材11及び導電層12から構成し、前記感光層20を色素22によって増感された半導体微粒子21と当該半導体微粒子21の間の空隙に充填された前記電解質組成物30とから構成する。また図2に示すように、対極40として導電層42が形成された基板41を使用しても良い。それぞれの層の境界（例えば導電性支持体の導電層12と感光層20との境界、感光層20と電荷移動層30との境界、電荷移動層30と対極40との境界等）では、各層の構成成分同士が相互に拡散混合していてもよい。各層の組成および構造について以下詳述する。

【0061】(I) 電荷移動層

電荷移動層は、感光層中の色素の酸化体に電子を補充する機能を有する層である。電荷移動層に本発明の電解質組成物を用いるが、さらに固体電解質や正孔（ホール）輸送材料を併用することもできる。

【0062】電荷移動層を形成するには、上記と同様に、キャスト法、塗布法、浸漬法、含浸法等により感光層上に電解質溶液を塗布し、次いで加熱反応により架橋すればよい。好ましい態様によれば、図1に示すように、感光層20中の空隙を完全に埋める量より多い電解質を含有する溶液を塗布するので、得られる電解質層は実質的に導電性支持体の導電層12との境界から対極40との境界までの間に存在すると言える。ここで色素増感半導体を含む感光層20との境界から対極40との境界までの間に存在する電解質層を電荷移動層30とすると、その厚さ

は0.001～200μm、好ましくは、0.1～100μmがより好ましい。電荷移動層30が0.001μmより薄いと感光層中の半導体微粒子21が対極40に接触するおそれがあり、また200μmより厚いと電荷の移動距離が大きくなりすぎ、素子の抵抗が大きくなる。なお感光層20+電荷移動層30の厚さ（実質的に電解質組成物の厚さに等しい）については、0.1～300μmが好ましく、1～130μmがより好ましい。

【0063】(II) 感光層

感光層は、半導体を有する層であり、半導体が光を吸収して電荷分離を行い電子と正孔を生ずる役割を担う。感光層は、図1に示すように、色素22により増感した（色素22を吸着担持した）半導体微粒子21の層の空隙に電解質組成物が充填された構造を有する層20とするのが好ましい。図1の場合、入射した光は色素22等を励起し、励起された色素22等中の高エネルギーの電子が半導体微粒子21の伝導帯に渡され、さらに拡散により導電性支持体10に到達する。この時色素22等の分子は酸化体となっている。光電気化学電池においては、導電性支持体10中の電子が外部回路で仕事をしながら対極40および電荷移動層を経て色素22等の酸化体に戻り、色素22が再生する。感光層に好ましく用いることのできる半導体微粒子および色素について、以下詳述する。

【0064】(A) 半導体微粒子

半導体微粒子は光電気化学電池の負極として作用する。色素増感された半導体微粒子はいわゆる感光体であり、光を吸収して電荷分離を行い電子と正孔を生ずる役割を担う。色素増感された半導体微粒子では、光吸収およびこれによる電子および正孔の発生は主として色素において起こり、半導体微粒子はこの電子を受け取り、伝達する役割を担う。

【0065】半導体微粒子としては、シリコン、ゲルマニウムのような単体半導体、III-V系化合物半導体、金属のカルコゲニド（例えば酸化物、硫化物、セレン化物等）、またはペロブスカイト構造を有する化合物（例えばチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウム等）等を使用することができる。

【0066】好ましい金属のカルコゲニドとして、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、または tantalum の酸化物、カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモン、ビスマスの硫化物、カドミウム、鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化物等が挙げられる。他の化合物半導体としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物、ガリウムヒ素、銅-インジウム-セレン化物、銅-インジウム-硫化物等が挙げられる。

【0067】本発明に用いる半導体の好ましい具体例は、Si、TiO₂、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃、ZnO、Nb₂O₅、CdS、Z

nS、PbS、Bi₂S₃、CdSe、GaP、InP、GaAs、CuInS₂、CuInSe₂等であり、さらに好ましくはTiO₂、ZnO、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃、Nb₂O₅、CdS、PbS、CdSe、InP、GaAs、CuInS₂、CuInSe₂であり、特に好ましくは、TiO₂またはNb₂O₅であり、最も好ましくはTiO₂である。

【0068】本発明に用いる半導体は単結晶でも多結晶でもよい。変換効率の観点からは単結晶が好ましいが、製造コスト、原材料確保、エネルギーペイバックタイム等の観点からは多結晶が好ましい。

【0069】半導体微粒子の粒径は一般にnm～μmのオーダーであるが、投影面積を円に換算したときの直径から求めた一次粒子の平均粒径は5～200nmであるのが好ましく、8～100nmがより好ましい。また分散液中の半導体微粒子（二次粒子）の平均粒径は0.01～100μmが好ましい。

【0070】粒径分布の異なる2種類以上の微粒子を混合してもよく、この場合小さい粒子の平均サイズは5nm以下であるのが好ましい。入射光を散乱させて光捕獲率を向上させる目的で、粒径の大きな、例えば300nm程度の半導体粒子を混合してもよい。

【0071】半導体微粒子の作製法としては、作花済夫の「ゾルゲル法の科学」アグネ承風社（1998年）、技術情報協会の「ゾルゲル法による薄膜コーティング技術」（1995年）等に記載のゾルゲル法、杉本忠夫の「新合成法グルーゾル法による単分散粒子の合成とサイズ形態制御」、「まてりあ」、第35巻、第9号、1012～1018頁（1996年）に記載のグルーゾル法が好ましい。またDegussa社が開発した塩化物を酸水素塩中で高温加水分解により酸化物を作製する方法も好ましい。

【0072】半導体微粒子が酸化チタンの場合、上記ゾルゲル法、グルーゾル法、塩化物の酸水素塩中での高温加水分解法はいずれも好ましいが、さらに清野学の「酸化チタン 物性と応用技術」技報堂出版（1997年）に記載の硫酸法および塩素法を用いることもできる。さらにゾルゲル法として、バープ等の「ジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティー」、第80巻、第12号、3157～3171頁（1997年）に記載の方法や、バーンサイド等の「ケミカル・マテリアルズ」、第10巻、第9号、2419～2425頁に記載の方法も好ましい。

【0073】半導体微粒子を導電性支持体上に塗布するには、半導体微粒子の分散液またはコロイド溶液を導電性支持体上に塗布する方法の他に、前述のゾルゲル法等を使用することもできる。光電変換素子の量産化、半導体微粒子液の物性、導電性支持体の融通性等を考慮した場合、湿式の製膜方法が比較的利益である。湿式の製膜方法としては、塗布法、印刷法が代表的である。

【0074】半導体微粒子の分散液を作製する方法としては、前述のゾルゲル法の他に、乳鉢ですり潰す方法、ミルを使って粉碎しながら分散する方法、あるいは半導体を合成する際に溶媒中で微粒子として析出させそ

のまま使用する方法が挙げられる。

【0075】分散媒としては、水または各種の有機溶媒（例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル等）が挙げられる。分散の際、必要に応じてポリマー、界面活性剤、酸、またはキレート剤等を分散助剤として用いてもよい。

【0076】塗布方法としては、アプリケーション系としてローラ法、ディップ法、メータリング系としてエアナイフ法、ブレード法等、またアプリケーションとメータリングを同一部分でできるものとして、特公昭58-4589号に開示されているワイヤーバー法、米国特許2681294号、同2761419号、同2761791号等に記載のスライドホッパ法、エクストルージョン法、カーテン法等が好ましい。また汎用機としてスピン法やスプレー法も好ましい。また湿式印刷方法としては、凸版、オフセットおよびグラビアの3大印刷法をはじめ、凹版、ゴム版、スクリーン印刷等が好ましい。これらの中から、液粘度やウェット厚さに応じて、好ましい製膜方法を選択する。

【0077】半導体微粒子の分散液の粘度は半導体微粒子の種類や分散性、使用溶媒種、界面活性剤やバインダー等の添加剤により大きく左右される。高粘度液（例えば0.01～500Poise）ではエクストルージョン法や、キャスト法や、スクリーン印刷法等が好ましい。また低粘度液（例えば0.1Poise以下）ではスライドホッパ法、ワイヤーバー法またはスピン法が好ましく、均一な膜にすることが可能である。なおある程度の塗布量があれば低粘度液の場合でもエクストルージョン法による塗布は可能である。このように塗布液の粘度、塗布量、支持体、塗布速度等に応じて、適宜湿式製膜方法を選択すればよい。

【0078】半導体微粒子の層は単層に限らず、粒径の違った半導体微粒子の分散液を多層塗布したり、種類が異なる半導体微粒子（あるいは異なるバインダー、添加剤）を含有する塗布層を多層塗布したりすることもできる。一度の塗布で膜厚が不足の場合にも多層塗布は有効である。多層塗布には、エクストルージョン法またはスライドホッパ法が適している。また多層塗布をする場合は同時に多層を塗布しても良く、数回から十数回順次重ね塗りしてもよい。さらに順次重ね塗りであればスクリーン印刷法も好ましく使用できる。

【0079】一般に半導体微粒子層の厚さ（感光層の厚さと同じ）が厚くなるほど単位投影面積当たりの担持色素量が増えるため、光の捕獲率が高くなるが、生成した電子の拡散距離が増すため素子の抵抗が大きくなる。したがって、半導体微粒子層の好ましい厚さは0.1～100μmである。光電気化学電池に用いる場合、半導体微粒子層の厚さは1～30μmが好ましく、2～25μmがより好ましい。半導体微粒子の支持体1m²当たりの塗布量は0.5～400gが好ましく、5～100gがより好ましい。

【0080】半導体微粒子を導電性支持体上に塗布した後で半導体微粒子同士を電子的に接触させるとともに、塗膜強度の向上や支持体との密着性を向上させるために、加熱処理するのが好ましい。好ましい加熱温度の範囲は40℃以上700℃未満であり、より好ましくは100℃以上600℃以下である。また加熱時間は10分～10時間程度である。ポリマーフィルムのように融点や軟化点の低い支持体を用いる場合、高温処理は支持体の劣化を招くため、好ましくない。またコストの観点からできる限り低温であるのが好ましい。低温化は、先に述べた5nm以下の小さい半導体微粒子の併用や鉱酸の存在下での加熱処理等により、可能となる。

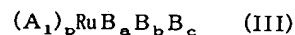
【0081】加熱処理後半導体微粒子の表面積を増大せたり、半導体微粒子近傍の純度を高め、色素から半導体粒子への電子注入効率を高める目的で、例えば四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキや三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理を行ってもよい。

【0082】半導体微粒子は多くの色素を吸着することができるように表面積の大きいものが好ましい。このため半導体微粒子の層を支持体上に塗布した状態での表面積は、投影面積に対して10倍以上であるのが好ましく、さらに100倍以上であるのが好ましい。この上限は特に制限はないが、通常1000倍程度である。

【0083】(B) 色素
感光層に使用する色素は金属錯体色素、フタロシアニン系の色素またはメチン色素が好ましい。光電変換の波長域をできるだけ広くし、かつ変換効率を上げるため、二種類以上の色素を混合することができる。また目的とす

る光源の波長域と吸収分布に合わせるように、混合する色素とその割合を選ぶことができる。こうした色素は半導体微粒子の表面に対する適当な結合基 (interlocking group) を有しているのが好ましい。好ましい結合基としては、COOH基、SO₃H基、シアノ基、-P(O)(OH)₂基、-OP(O)(OH)₂基、またはオキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレートおよびα-ケトエノレートのようなπ伝導性を有するキレート化基が挙げられる。なかでも、COOH基、-P(O)(OH)₂基、-OP(O)(OH)₂基が特に好ましい。これらの基はアルカリ金属等と塩を形成していてもよく、また分子内塩を形成していてもよい。またポリメチン色素の場合、メチン鎖がスクアリウム環やクロコニウム環を形成する場合のように酸性基を含有するなら、この部分を結合基としてもよい。

【0084】感光層に用いるのが好ましい色素を以下具体的に説明する。色素が金属錯体色素の場合、ルテニウム錯体色素が好ましく、さらに下記式(III)：

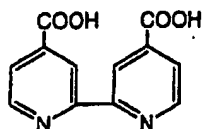


により表される色素が好ましい。ただしpは0～2であり、好ましくは2である。Ruはルテニウムを表す。A₁はCl、SCN、H₂O、Br、I、CN、NCOおよびSeCNからなる群から選ばれた少なくとも一種の配位子である。またB_a、B_b、B_cはそれぞれ独立に下記のB-1～B-8からなる群から選ばれた少なくとも一種の有機配位子であり、同一でも異なっても良い。

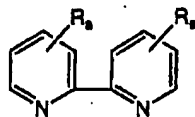
【0085】

【化12】

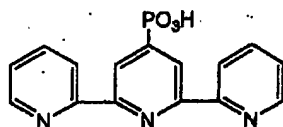
B-1



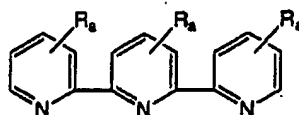
B-2



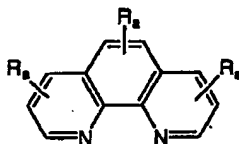
B-3



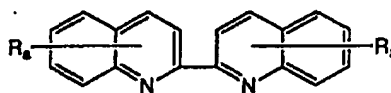
B-4



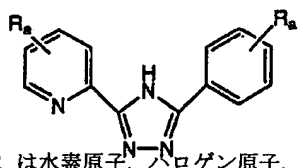
B-5



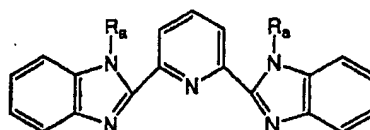
B-6



B-7



B-8



【0086】ここで、 R_a は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12の置換または無置換のアルキル基、炭素数7～12の置換または無置換のアラルキル基、または炭素数6～12の置換または無置換のアリール基を表す。上記アルキル基、アラルキル基のアルキル部分は直鎖状でも分岐状でもよく、またアリール基およびアラルキル基のアリール部分は単環でも多環（縮合環、環集合）でもよい。

【0087】ルテニウム錯体色素としては、例えば米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号および特開平7-249790号に記載の錯体色素が挙げられる。

【0088】金属錯体色素の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

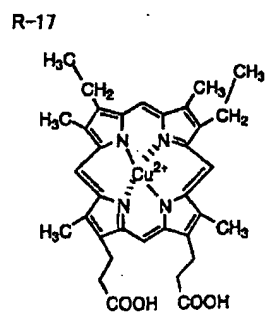
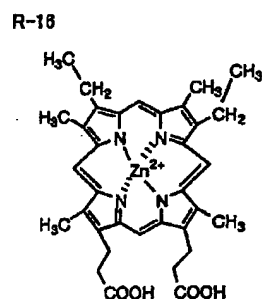
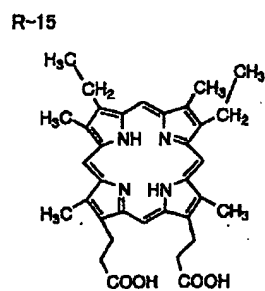
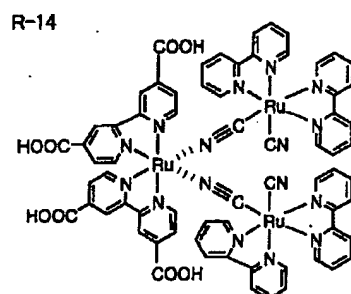
【0089】

【化13】

No.	A ₁	p	B ₁	B ₂	B ₃	R ₂
R-1	SCN	2	B-1	B-1	—	—
R-2	CN	2	B-1	B-1	—	—
R-3	Cl	2	B-1	B-1	—	—
R-4	Br	2	B-1	B-1	—	—
R-5	I	2	B-1	B-1	—	—
R-6	SCN	2	B-1	B-2	—	H
R-7	SCN	1	B-1	B-3	—	—
R-8	Cl	1	B-1	B-4	—	H
R-9	I	2	B-1	B-5	—	H
R-10	SCN	2	B-1	B-6	—	H
R-11	CN	2	B-1	B-7	—	H
R-12	Cl	1	B-1	B-8	—	H
R-13	—	0	B-1	B-1	B-1	—

【0090】

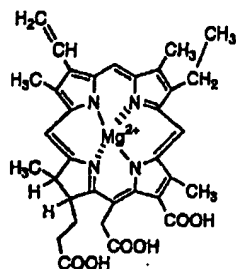
【化14】



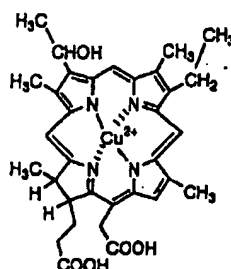
【0091】

【化15】

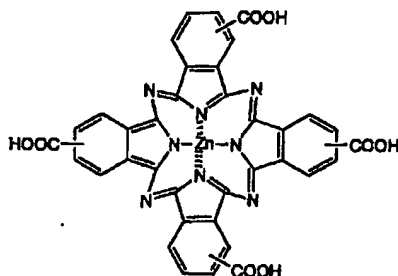
R-18



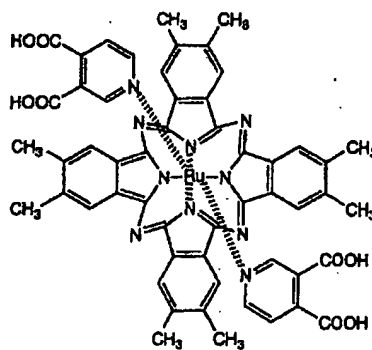
R-19



R-20

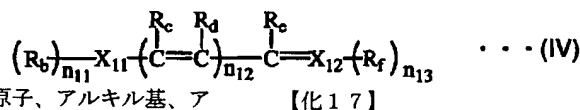


R-21



【0092】色素がメチン色素である場合、下記式 (I) 、式 (V) 、式 (VI) または式 (VII) で表される色素が好ましい。

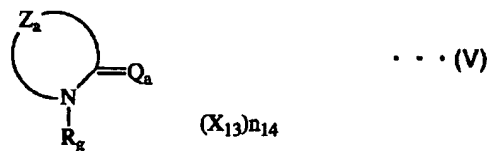
【0093】(1) 式 (IV) により表される色素
【化16】



ただし、 R_b および R_f は各々水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基を表し、 $R_c \sim R_e$ は各々水素原子または置換基を表す。 $R_b \sim R_f$ は互いに結合して環を形成してもよい。 X_{11} および X_{12} は各々窒素、酸素、硫黄、セレン、テルルを表す。 n_{11} および n_{13} は各々 0 ~ 2 の整数を表し、 n_{12} は 1 ~ 6 の整数を表す。式 (IV) で表される化合物は分子全体の電荷に応じて対イオンを有してもよい。

【0094】上記アルキル基、アリール基および複素環基は置換基を有していてもよい。アルキル基は直鎖であっても分岐鎖であってもよく、またアリール基および複素環基は、単環でも、多環（縮合環、環集合）でもよい。また $R_b \sim R_f$ により形成される環は置換基を有していてもよく、また単環でも縮合環でもよい。

【0095】(2) 式 (V) により表される色素



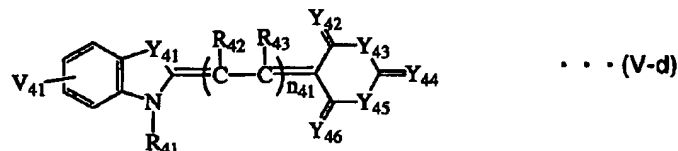
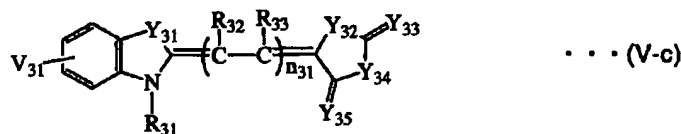
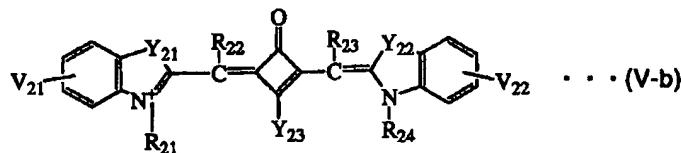
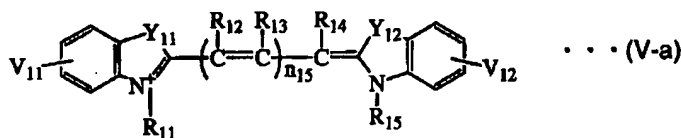
ただし、 Z_a は含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表す。 R_g はアルキル基またはアリール基である。 Q_a は式 (V) で表される化合物がメチン色素を形成するのに必要なメチン基またはポリメチン基を表す。 X_{13} は電荷均衡対イオンを表し、 n_{14} は分子の電荷を中和するのに必要な電荷均衡対イオン X_{13} の当量を表し、0 ~ 10 の数である。

【0096】上記 Z_a で形成される含窒素複素環は置換基を有していてもよく、単環であっても縮合環であって

もよい。またアルキル基およびアリール基は置換基を有していてもよく、アルキル基は直鎖でも分岐鎖でもよく、またアリール基は単環でも多環（縮合環、環集合）でもよい。

【0097】式(V)により表される色素のうち、下記式(V-a)～(V-d)で表される色素が好ましい。

【化18】



ただし、 $R_{11} \sim R_{15}$ 、 $R_{21} \sim R_{24}$ 、 $R_{31} \sim R_{33}$ 、および $R_{41} \sim R_{43}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基を表し、 Y_{11} 、 Y_{12} 、 Y_{21} 、 Y_{22} 、 $Y_{31} \sim Y_{35}$ および $Y_{41} \sim Y_{46}$ はそれぞれ独立に酸素、硫黄、セレン、テルル、 $-CR_{16}R_{17}$ または $-NR_{18}-$ を表す。 $R_{16} \sim R_{18}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基を表す。 Y_{23} は $O-$ 、 $S-$ 、 $Se-$ 、 $Te-$ または $-NR_{18}-$ を表す。

【0098】 V_{11} 、 V_{12} 、 V_{21} 、 V_{22} 、 V_{31} および V_{41} はそれぞれ独立に置換基を表し、 n_{15} 、 n_{31} および n_{41} はそれぞれ独立に1～6の整数を表す。式(V-a)～(V-d)

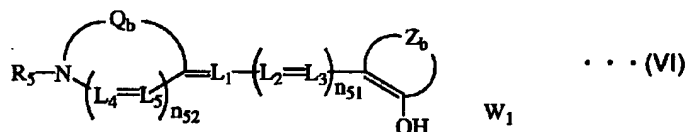
で表される化合物は、分子全体の電荷に応じて対イオンを有していてもよい。

【0099】上記アルキル基、アリール基および複素環基は置換基を有していてもよく、またアルキル基は直鎖でも分岐鎖でもよく、さらにアリール基および複素環基は単環でも多環（縮合環、環集合）でもよい。

【0100】以上のようなポリメチン色素の具体例は、M. Okawara, T. Kitao, T. Hirasima, M. Matuoka 著の *Organic Colorants* (Elsevier) 等に詳しく記載されている。

【0101】(3) 式 (VI) により表される色素

【化19】



ただし、 Q_b は5員または6員の含窒素ヘテロ環を完成するために必要な原子団を表し、 Q_b は縮環していてもよく、また置換基を有していてもよい。

【0102】 Q_b で完成される含窒素ヘテロ環の好ましい例としては、ベンゾチアゾール核、ベンゾオキサゾール核、ベンゾセリナゾール核、ベンゾテルラゾール核、2-キノリン核、4-キノリン核、ベンゾイミダゾール核、チアゾリン核、インドレニン核、オキサジアゾール核、チアゾール核、イミダゾール核が挙げられる、さらに好ましくはベンゾチアゾール核、ベンゾオキサゾール核、

ベンズイミダゾール核、ベンゾセリナゾール核、2-キノリン核、4-キノリン核、インドレニン核であり、特に好ましくはベンゾチアゾール核、ベンゾオキサゾール核、2-キノリン核、4-キノリン核、インドレニン核である。含窒素ヘテロ環上の置換基としては、カルボン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基、ハロゲン原子 (F, Cl, Br, I)、シアノ基、アルコキシ基 (メトキシ、エトキシ、メトキシエトキシ等)、アリーロキシ基 (フェノキシ等)、アルキル基 (メチル、エチル、シクロプロピル、シクロヘキシル、トリフルオロメチル、メトキシエ

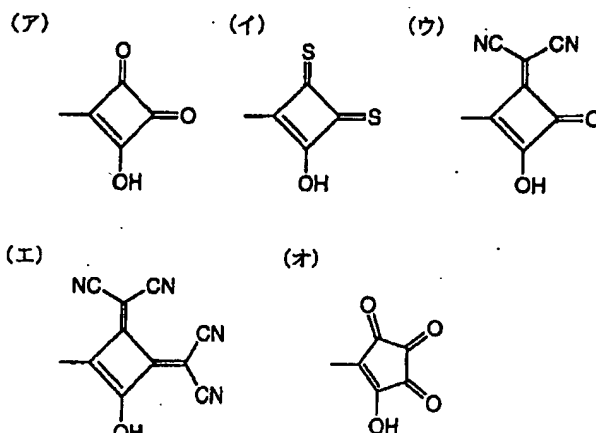
チル、アリル、ベンジ、アルキルチオ基（メチルチオ、エチルチオ等）、アルケニル基（ビニル、1-プロペニル等）、アリール基ないし複素環基（フェニル、チエニル、トルイル、クロロフェニル等）等が挙げられる。

【0103】 Z_5 は3～9員環を完成するのに必要な原子団であって、炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原

子および水素原子、選ばれる原子により構成される。 Z_5 により完成される環として好ましくは4～6個の炭素により骨格が形成される環であり、より好ましくは以下の(ア)～(オ)で表されるものであり、最も好ましくは(ア)である。

【0104】

【化20】



【0105】 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 および L_5 はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいメチン基を表す。置換基としては、置換または無置換のアルキル基（好ましくは炭素数1～12、さらに好ましくは1～7のものであり、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、シクロプロピル、ブチル、2-カルボキシエチル、ベンジル等）、置換または無置換のアリール基（好ましくは炭素数6ないし10、さらに好ましくは6ないし8のものであり、例えばフェニル、トルイル、クロロフェニル、*o*-カルボキシフェニル等）、複素環基（例えばピリジル、チエニル、フラニル、ピリジル、バルビツール酸等）、ハロゲン原子（例えば塩素、臭素）、アルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ等）、アミノ基（好ましくは炭素数1～12、さらに好ましくは6～12のものであり、例えばジフェニルアミノ、メチルフェニルアミノ、4-アセチルピペラジン-1-イル等）、オキソ基等が挙げられる。これらのメチン基上の置換基は互いに連結してシクロペンテン環、シクロヘキセン環、スクアリウム環等の環を形成してもよく、あるいは助色団と環を形成しても良い。なお $-L_2=L_3-$ の数を表す n_{51} は0～4の整数であり、好ましくは0～3である。また $-L_4=L_5-$ の数を表す n_{52} は0または1である。

【0106】 R_5 は置換基を表す。好ましい置換基は芳香族基（置換基を有してもよい）、または脂肪族基（置換基を有してもよい）であり、芳香族基の炭素数は好ましくは1～16、さらに好ましくは5～6である。脂肪族基の炭素数は好ましくは1～10、さらに好ましくは1～6である。無置換の脂肪族基および芳香族基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、フェ

ニル基、ナフチル基等が挙げられる。

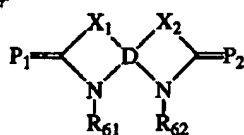
【0107】 W_1 は電荷を中和させるのに対イオンが必要な場合の対イオンを表す。色素が陽イオンまたは陰イオンであるか、あるいは正味のイオン電荷を持つかどうかは、その助色団および置換基に依存する。置換基が解離性基を有する場合、解離して負電荷を有しても良く、この場合にも分子全体の電荷は W_1 により中和される。典型的な陽イオンは無機または有機のアモニウムイオン（例えばテトラアルキルアモニウムイオン、ピリジニウムイオン等）およびアルカリ金属イオンであり、一方、陰イオンは無機または有機の陰イオンのいずれであってもよく、例えばハロゲン陰イオン（例えばフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等）、置換アリールスルホン酸イオン（例えば

-トルエンスルホン酸イオン、*p*-クロロベンゼンスルホン酸イオン等）、アリールジスルホン酸イオン（例えば1,3-ベンゼンジスルホン酸イオン、1,5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2,6-ナフタレンジスルホン酸イオン等）、アルキル硫酸イオン（例えばメチル硫酸イオン等）、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等が挙げられる。

【0108】さらに電荷均衡対イオンとして、イオン性ポリマー、あるいは色素と逆電荷を有する他の色素を用いてもよいし、例えばビスベンゼン-1,2-ジチオラトニッケル(III)のような金属錯イオンを使用してもよい。

【0109】(4) 式(VII)により表される色素

【化21】



... (VII)

W₂

【0110】ただし、Dは少なくとも4官能以上の芳香族基を表し、X₁、X₂はそれぞれ硫黄原子、セレン原子またはCR₆₃R₆₄（ただしR₆₃およびR₆₄はそれぞれ水素原子またはアルキル基である。）であって、同一でも異なっても良く、好ましくは硫黄原子またはCR₆₃R₆₄であり、より好ましくはCR₆₃R₆₄である。またR₆₁およびR₆₂はそれぞれアルキル基または芳香族基を表し、P₁およびP₂はそれぞれ独立にポリメチン色素を形成するのに必要な非金属原子群を表す。W₂は電荷を中和させるのに対イオンが必要な場合の対イオンを表す。

【0111】少なくとも四官能以上の芳香族基Dの例としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素から誘導されるものや、アントラキノ、カルバゾール、ピリジン、キノリン、チオフェン、フラン、キサテン、チアントレン等の芳香族ヘテロ環から誘導されるものが挙げられ、これらは連結部分以外に置換基を有していても良い。Dで表される芳香族基は好ましくは芳香族炭化水素の誘導基であり、さらに好ましくはベンゼンまたはナフタレンの誘導基である。

【0112】P₁およびP₂はそれぞれ独立にポリメチン色素を形成するのに必要な非金属原子群を表す。P₁およびP₂によりいかなるメチン色素を形成することも可能であるが、好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素、3核メロシアニン色素、アロポーラー色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素等が挙げられる。シアニン色素には色素を形成するメチン鎖上の置換基がスクアリウム環やクロコニウム環を形成したものも含まれる。これらの色素の詳細については、エフ・エム・ハーマー(F. M. Harmer)著の「ヘテロサイクリック・コンパウンズ—シアニンダイズ・アンド・リレイティド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds—Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・ア

ンド・サンズ(John Wiley & Sons)社、ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー(D. M. Sturmer)著の「ヘテロサイクリック・コンパウンズ—スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds—Special Topics in Heterocyclic Chemistry)」、第18章、第14節、482～515頁等に記載されている。またシアニン色素、メロシアニン色素およびロダシアニン色素は、米国特許第5,340,694号、第21～22頁の(XI)、(XII)、(XIII)に示されているものが好ましい。またP₁およびP₂により形成されるポリメチン色素の少なくともいずれか一方のメチン鎖部分にスクアリウム環を有するものが好ましく、両方に有するものがさらに好ましい。

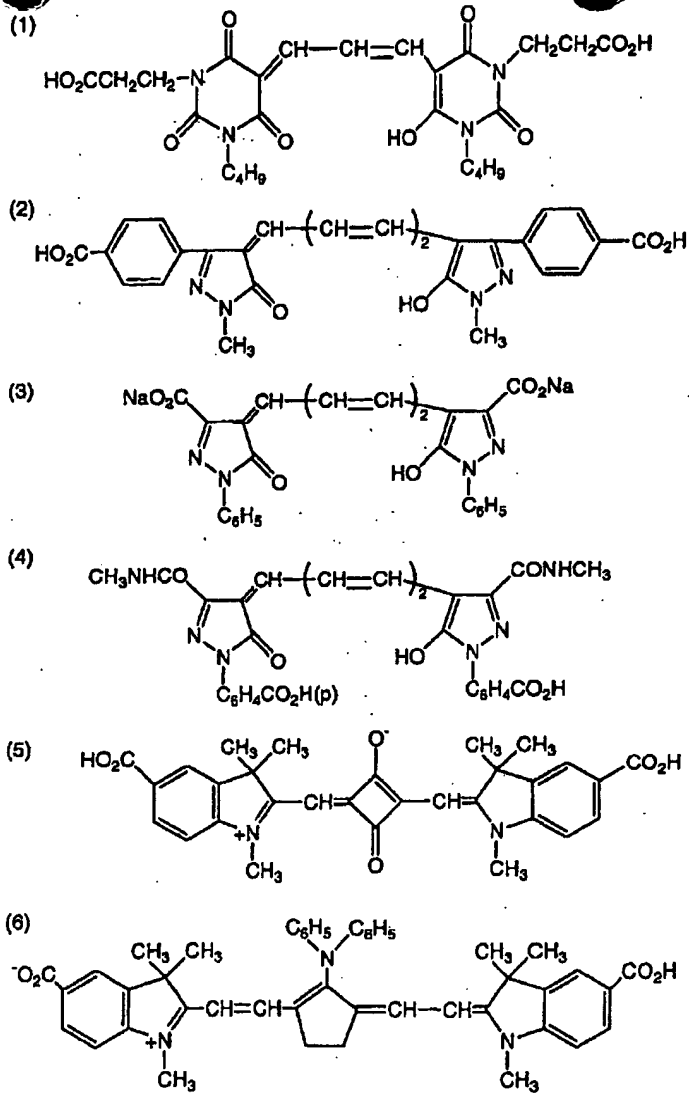
【0113】R₆₁およびR₆₂は芳香族基または脂肪族基であり、これらは置換基を有していてもよい。芳香族基の炭素原子数は好ましくは5～16、さらに好ましくは5～6である。脂肪族基の炭素原子数は好ましくは1～10、さらに好ましくは1～6である。無置換の脂肪族基、芳香族基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0114】R₆₁、R₆₂、P₁およびP₂のうち少なくとも一つは酸性基を有するのが好ましい。ここで酸性基とは解離性のプロトンを有する置換基であり、例としてはカルボン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基、ホウ酸基等が挙げられ、好ましくはカルボン酸基である。またこのような酸性基はプロトンを放出して解離した形を探っている。なおW₂は式(VI)のW₁と同義である。

【0115】式(IV)～(VII)により表されるポリメチン色素の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

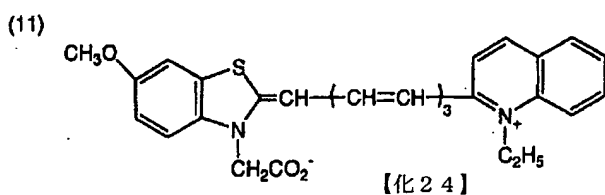
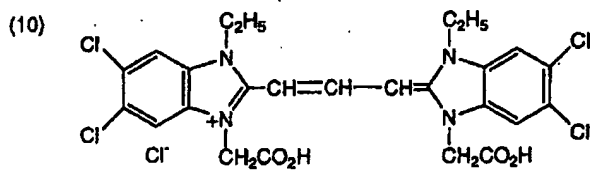
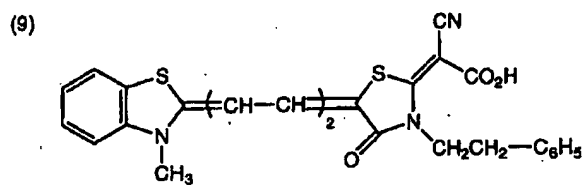
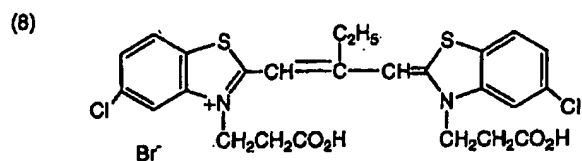
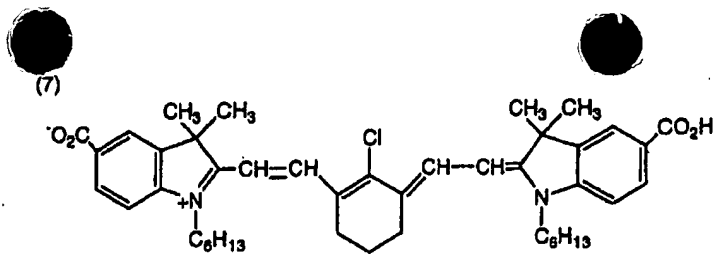
【0116】

【化22】

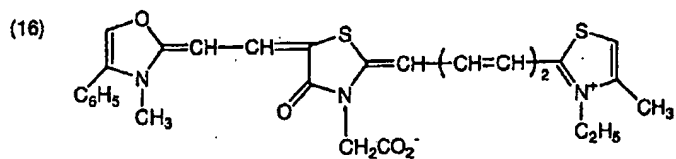
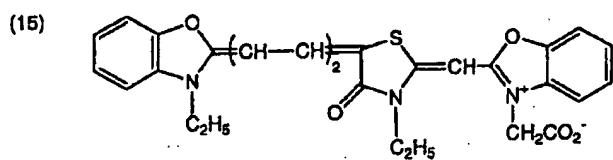
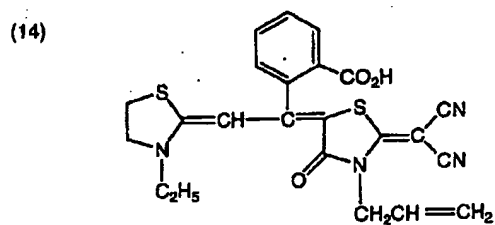
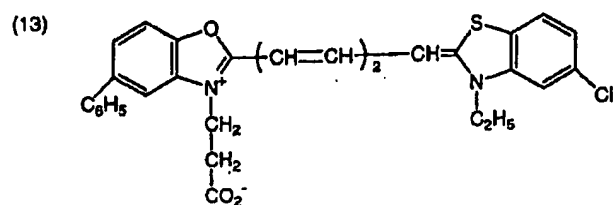
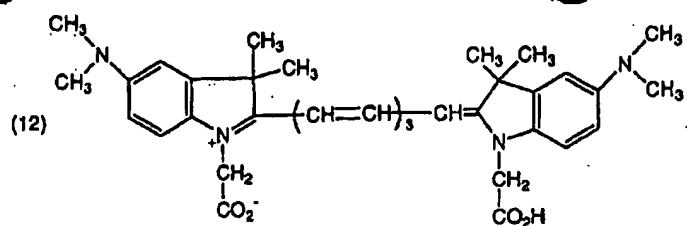


【0117】

【化23】



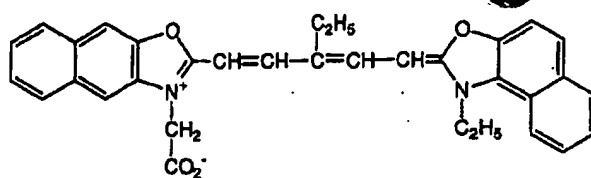
【0118】



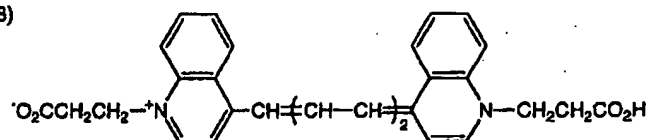
【0119】

【化25】

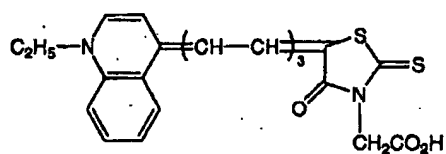
(17)



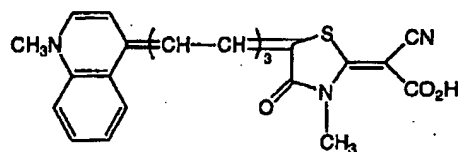
(18)



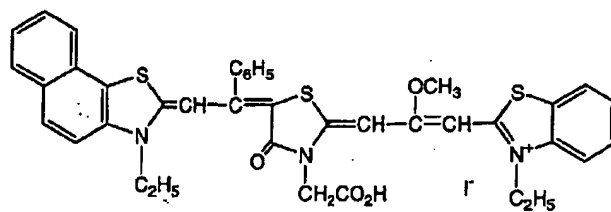
(19)



(20)



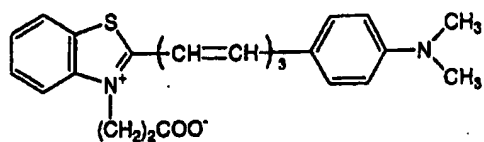
(21)



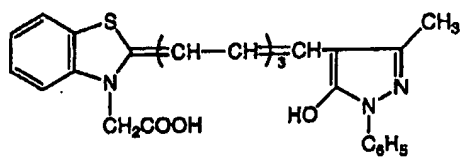
[0120]

[化26]

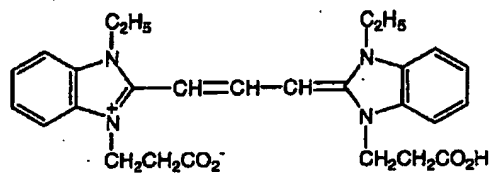
(22)



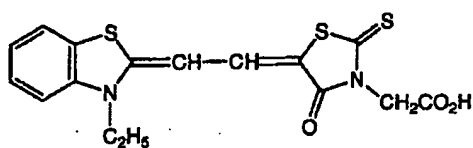
(23)



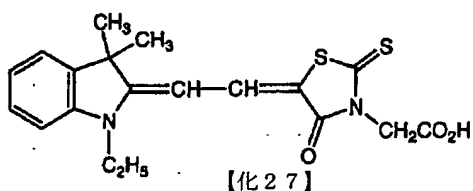
(24)



(25)



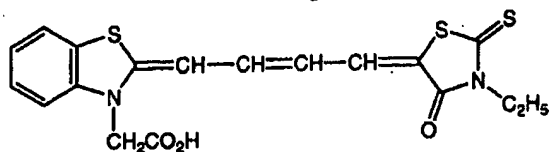
(26)



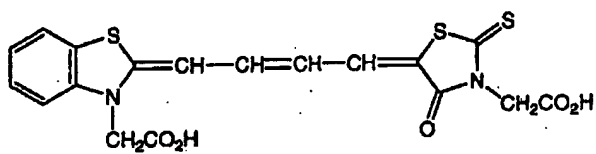
[0121]

[化27]

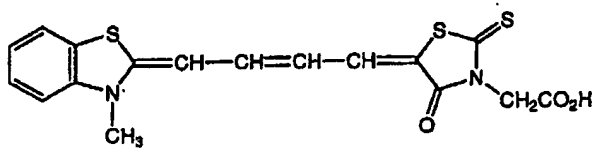
(27)



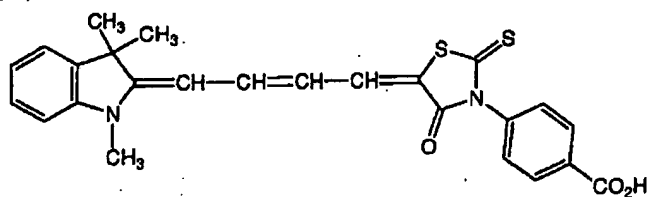
(28)



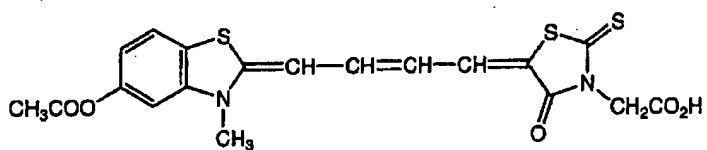
(29)



(30)

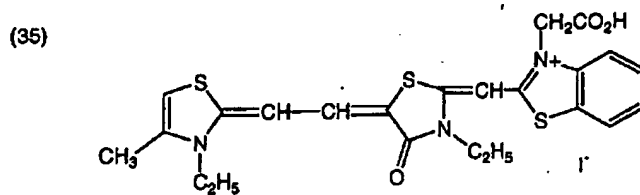
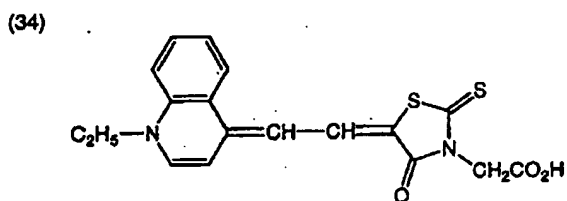
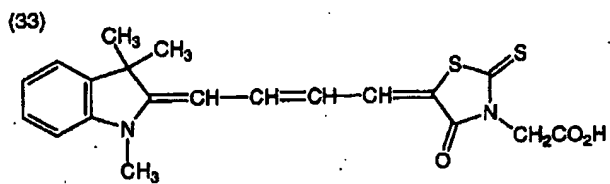
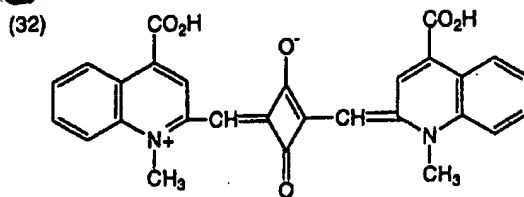


(31)



【0122】

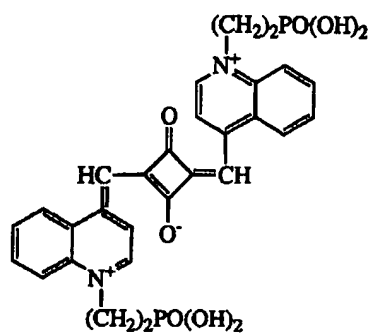
【化28】



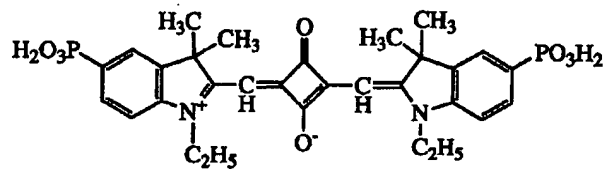
【0123】

【化29】

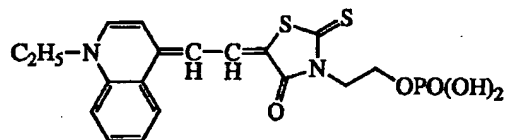
(36)



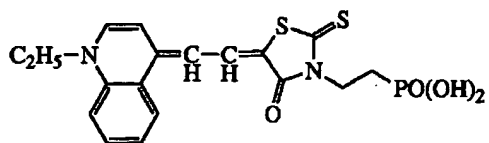
(37)



(38)



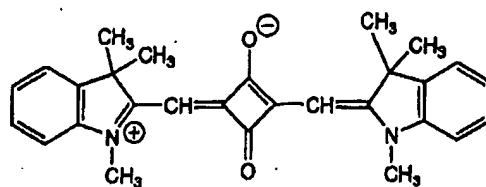
(39)



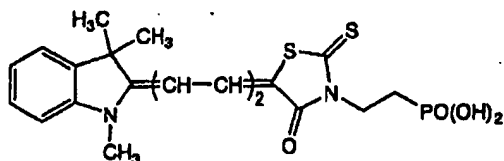
[0124]

[130]

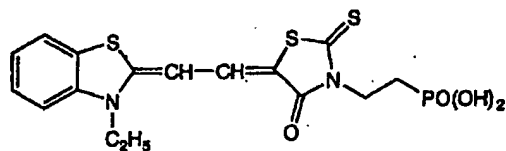
(40)



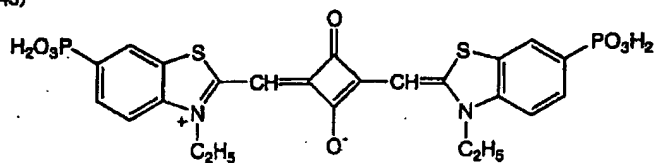
(41)



(42)

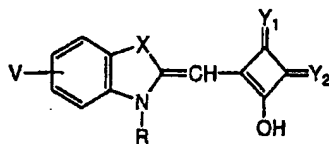


(43)



【0125】

【化31】



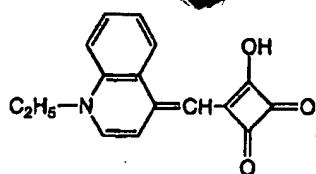
色素	X	V	R	Y ₁	Y ₂
S-1	C(CH ₃) ₂	4, 5-ベンゾ	C ₃ H ₇	O	O
S-2	C(CH ₃) ₂	H	(CH ₂) ₃ COOH	O	O
S-3	C(CH ₃) ₂	4, 5-ベンゾ	C ₂ H ₅	S	S
S-4	C(CH ₃) ₂	4, 5-ベンゾ	C ₂ H ₅	C(CN) ₂	O
S-5	C(CH ₃) ₂	4, 5-ベンゾ	C ₂ H ₅	C(CN) ₂	C(CN) ₂
S-6	S	H	C ₂ H ₅	O	O
S-7	S	5, 6-ベンゾ	CH ₃	O	O
S-8	O	H	CH ₃	O	O
S-9	Se	H	CH ₃	O	O
S-10	NC ₂ H ₅	H	CH ₃	O	O
S-11	-CH=CH-	H	C ₂ H ₅	O	O

【0126】

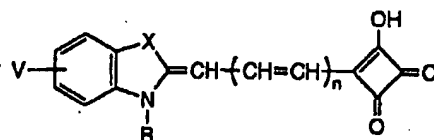
【化32】

【0127】

【化33】



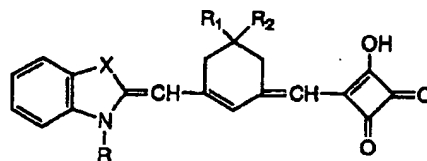
(S-12)



色素	X	V	R	n
S-13	C(CH ₃) ₂	H	CH ₃	1
S-14	C(CH ₃) ₂	4, 5-ベンゾ	C ₂ H ₅	1
S-15	S	H	CH ₃	2
S-16	S	5, 6-ベンゾ	C ₂ H ₅	3
S-17	S	5, 6-ベンゾ	C ₂ H ₅	4
S-18	O	H	CH ₃	1

【0128】

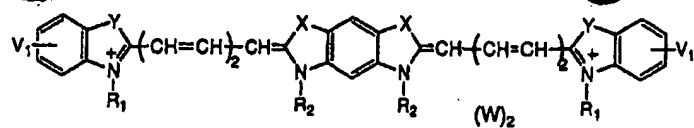
【化34】



色素	X	R ₁	R ₂	R
S-19	C(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
S-20	S	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
S-21	O	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₃ COOH
S-22	O	Ph	H	C ₂ H ₅

【0129】

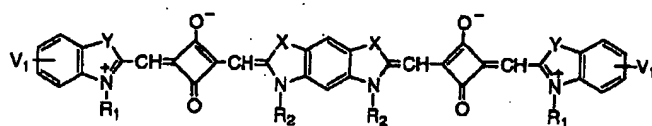
【化35】



色素	X	Y	R ₁	R ₂	V ₁	W
S-23	S	S	CH ₃	CH ₃	H	I ⁻
S-24	S	S	C ₂ H ₅	CH ₃	5-COOH	I ⁻
S-25	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	5-COOH	I ⁻
S-26	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ COOH	C ₂ H ₅	H	Cl ⁻
S-27	O	C(CH ₃) ₂	CH ₃	C ₂ H ₅	H	I ⁻

【0130】

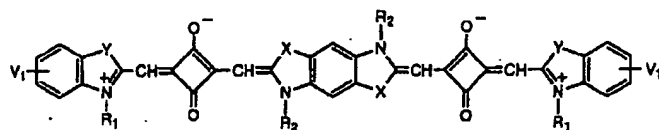
【化36】



色素	X	Y	R ₁	R ₂	V ₁
S-28	S	C(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	H
S-29	S	C(CH ₃) ₂	C ₃ H ₇	CH ₃	4, 5-ベンゾ
S-30	C(CH ₃) ₂	S	CH ₃	CH ₃	5-COOH
S-31	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	5-COOH
S-32	C(CH ₃) ₂	NCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	5-CH ₃

【0131】

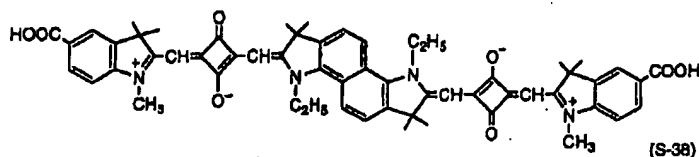
【化37】



色素	X	Y	R ₁	R ₂	V ₁
S-33	S	C(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	H
S-34	S	C(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	5-SO ₃ H
S-35	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	C ₂ H ₅	5-COOH
S-36	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ COOH	CH ₃	4, 5-ベンゾ
S-37	C(CH ₃) ₂	NCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	5-CH ₃

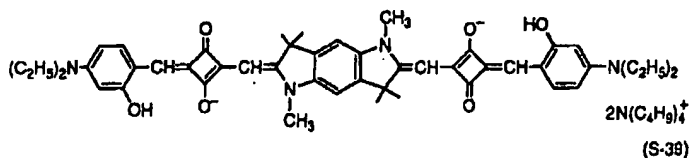
【0132】

【化38】



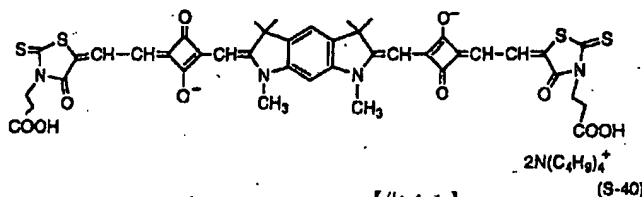
【0133】

【化39】



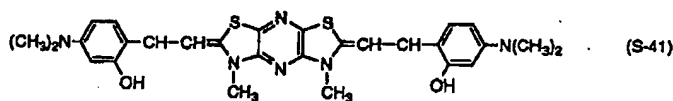
【0134】

【化40】



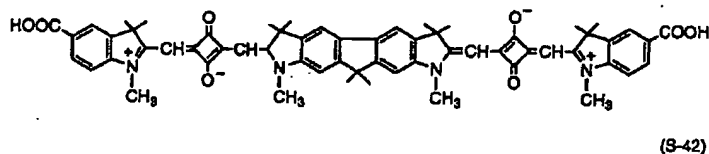
【0135】

【化41】



【0136】

【化42】



【0137】式(IV)および式(V)で表される化合物は、エフ・エム・ハーマー(F. M. Harmer)著の「ヘテロサイクリック・コンパウンズ—シアニンダイズ・アンド・リレイティド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds—Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社—ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー(D. M. Sturmer)著の「ヘテロサイクリック・コンパウンズ—スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds—Special Topics in Heterocyclic Chemistry)」、第18章、第14節、第482～515頁、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社—ニューヨーク、ロンドン、1977年刊、「ロッド・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ(Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」、2nd. Ed. vol. IV, part B, 1977刊、第15章、第369～422頁、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク(Elsevier Science Publishing Company In

c.)社刊、ニューヨーク、英国特許第1,077,611号等に記載の方法に基づいて合成することができる。

【0138】式(VI)により表される化合物は、Dyes and Pigments, 第21巻、227～234頁等の記載を参考にして合成することができる。また式(VII)により表される化合物は、Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal, 第40巻、第3号、第253～258頁、Dyes and Pigments, 第21巻、第227～234頁およびこれらの文献中に引用された文献の記載を参考にして合成することができる。

【0139】(C) 半導体微粒子への色素の吸着
半導体微粒子に色素を吸着させるには、色素の溶液中に良く乾燥した半導体微粒子層を有する導電性支持体を浸漬するか、色素の溶液を半導体微粒子層に塗布する方法を用いることができる。前者の場合、浸漬法、ディップ法、ローラ法、エアナイフ法等が使用可能である。なお浸漬法の場合、錯体色素の吸着は室温で行ってもよいし、特開平7-249790号に記載されているように加熱還流して行ってもよい。また後者の塗布方法としては、ワイ

ヤーバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法、スピニング法、スプレー法等があり、印刷方法としては、凸版、オフセット、グラビア、スクリーン印刷等がある。溶媒は、色素の溶解性に応じて適宜選択できる。例えば、アルコール類（メタノール、エタノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール等）、ニトリル類（アセトニトリル、プロピオニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等）、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素（ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等）、エーテル類（ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等）、ジメチルスルホキシド、アミド類（N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセタミド等）、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルオキサゾリジノン、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、炭酸エステル類（炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等）、ケトン類（アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサノン等）、炭化水素（ヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、トルエン等）やこれらの混合溶媒が挙げられる。

【0140】色素の溶液の粘度についても、半導体微粒子層の形成時と同様に、高粘度液（例えば0.01~500Poise）ではエクストルージョン法の他に各種印刷法が適当であり、また低粘度液（例えば0.1Poise以下）ではスライドホッパー法、ワイヤーバー法またはスピニング法が適当であり、いずれも均一な膜にすることが可能である。

【0141】このように色素の塗布液の粘度、塗布量、導電性支持体、塗布速度等に応じて、適宜色素の吸着方法を選択すればよい。塗布後の色素吸着に要する時間は、量産化を考えた場合、なるべく短い方がよい。

【0142】未吸着の色素の存在は素子性能の外乱になるため、吸着後速やかに洗浄により除去するのが好ましい。湿式洗浄槽を使い、アセトニトリル等の極性溶剤、アルコール系溶剤のような有機溶媒で洗浄を行うのが好ましい。また色素の吸着量を増大させるため、吸着前に加熱処理を行うのが好ましい。加熱処理後、半導体微粒子表面に水が吸着するのを避けるため、常温に戻さずに40~80℃の間で素早く色素を吸着させるのが好ましい。

【0143】色素の全使用量は、導電性支持体の単位表面積（1m²）当たり0.01~100mmolが好ましい。また色素の半導体微粒子に対する吸着量は、半導体微粒子の1g当たり0.01~1mmolであるのが好ましい。このような色素の吸着量とすることにより、半導体における増感効果が十分に得られる。これに対し、色素が少なすぎると増感効果が不十分となり、また色素が多すぎると、半導体に付着していない色素が浮遊し、増感効果を低減させる原因となる。

【0144】会合のような色素同士の相互作用を低減する目的で、無色の化合物を半導体微粒子に共吸着させてもよい。共吸着させる疎水性化合物としてはカルボキシル基を有するステロイド化合物（例えばケノデオキシコ

ール酸）等が挙げられる。また紫外線吸収剤を併用することもできる。

【0145】余分な色素の除去を促進する目的で、色素を吸着した後にアミン類を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としてはピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン等が挙げられる。これらが液体の場合はそのまま用いてもよいし、有機溶媒に溶解して用いてもよい。

【0146】(III)導電性支持体

導電性支持体としては、金属のように支持体そのものに導電性があるものか、図1に示すように感光層側に導電剤を含む導電層12を有するガラスまたはプラスチック製の基板11を使用することができる。後者の場合、好ましい導電剤としては金属（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等）、炭素、または導電性金属酸化物（インジウムスズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーピングしたもの等）が挙げられる。導電層の厚さは0.02~10μm程度が好ましい。

【0147】導電性支持体は表面抵抗が低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲は100Ω/□以下であり、さらに好ましくは40Ω/□以下である。表面抵抗の下限には特に制限はないが、通常0.1Ω/□程度である。

【0148】導電性支持体側から光を照射する場合には、導電性支持体は光電気化学的に実質的に透明であるのが好ましい。実質的に透明であるとは光の透過率が10%以上であることを意味し、50%以上であるのが好ましく、70%以上が特に好ましい。透明導電性支持体としては、ガラスまたはプラスチック等の透明基板の表面に導電性金属酸化物からなる透明導電層を塗布または蒸着等により形成したものが好ましい。なかでもフッ素をドーピングした二酸化スズからなる導電層を低コストのソーダ石灰フロートガラスでできた透明基板上に堆積した導電性ガラスが好ましい。また低コストでフレキシブルな光電変換素子または太陽電池とするには、透明ポリマーフィルムに導電層を設けたものを用いるのがよい。透明ポリマーフィルムには、テトラアセチルセルロース（TAC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、シンジオクタチックポリステレン（SPS）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリカーボネート（PC）、ポリアリレート（PAR）、ポリスルホン（PSF）、ポリエステルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド（PEI）、環状ポリオレフィン、プロム化フェノキシ等がある。十分な透明性を確保するために、導電性金属酸化物の塗布量はガラスまたはプラスチックの支持体1m²当たり0.01~100gとするのが好ましい。

【0149】透明導電性支持体の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。金属リードの材質はアルミニウム、銅、銀、金、白金、ニッケル等の金属が好ましく、特にアルミニウムおよび銀が好ましい。金属リ

ードは透明基板に蒸着、スパッタリング等で設置し、その上にフッ素をドーブした酸化スズ、またはITO膜からなる透明導電層を設けるのが好ましい。また透明導電層を透明基板に設けた後、透明導電層上に金属リードを設置するのも好ましい。金属リード設置による入射光量の低下は10%以内、より好ましくは1~5%である。

【0150】(IV)対極

対極は、光電変換素子を光電気化学電池としたとき、光電気化学電池の正極として作用するものである。対極としては、通常導電性支持体と同様に導電層を有する基板を用いることもできるが、強度や密封性が十分に保たれるような金属板を使用すれば、基板は必ずしも必要でない。対極に用いる導電材としては、金属（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等）、炭素、または導電性金属酸化物（インジウムスズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーブしたもの等）が挙げられる。好ましい対極の例は、ガラスまたはプラスチックに塗布または蒸着した金属または導電性金属酸化物の薄膜である。対極の厚さは特に制限されないが、3nm~10 μ mが好ましい。導電層が金属製である場合は、その厚さは好ましくは5 μ m以下であり、さらに好ましくは5nm~3 μ mの範囲である。

【0151】導電性支持体と対極のいずれか一方または両方から光を照射して良いので、感光層に光が到達するためには、導電性支持体と対極の少なくとも一方が実質的に透明であれば良い。発電効率の向上の観点からは、導電性支持体を透明にして、光を導電性支持体側から入射させるのが好ましい。この場合対極は光を反射する性質を有するのが好ましい。このような対極としては、金属または導電性の酸化物を蒸着したガラスまたはプラスチック、あるいは金属薄膜を使用できる。

【0152】対極を設ける手順としては、(i)電荷移動層を形成した後でその上に設ける場合と、(ii)色素増感半導体微粒子の層の上にスペーサーを介して対極を配置した後でその空隙に電解質溶液を充填し、架橋する場合の2通りある。(i)の場合、電荷移動層上に直接導電材を塗布、メッキまたは蒸着(PVD、CVD)するか、導電層を有する基板の導電層側を貼り付ける。また(ii)の場合、色素増感半導体微粒子層の上にスペーサーを介して対極を組み立てて固定し、得られた組立体の開放端を電解質溶液に浸漬し、毛細管現象または減圧を利用して色素増感半導体微粒子層と対極との空隙に電解質溶液を浸透させ、次いで加熱により架橋させる。

【0153】(V)その他の層

電極として作用する導電性支持体および対極の一方または両方に、保護層、反射防止膜等の機能性層を設けても良い。このような機能性層を多層に形成する場合、同時多層塗布法や逐次塗布法を利用できるが、生産性の観点からは同時多層塗布法が好ましい。同時多層塗布法では、生産性および塗膜の均一性を考えた場合、スライド

ホッパー法やエクスクラージョン法が適している。これらの機能性層の形成には、その材質に応じて蒸着法や貼り付け法等を用いることができる。

【0154】[3] 光電気化学電池

本発明の光電気化学電池は、上記光電変換素子に外部回路で仕事をさせるようにしたものである。光電気化学電池は構成物の劣化や内容物の揮散を防止するために、側面をポリマーや接着剤等で密封するのが好ましい。導電性支持体および対極にリードを介して接続される外部回路自体は公知のもので良い。

【0155】

【実施例】本発明を以下の実施例および比較例によりさらに詳しく説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0156】1. 二酸化チタン分散液の調製

内側をテフロンコーティングした内容積200mlのステンレス製容器に二酸化チタン微粒子（日本アエロジル（株）製、Degussa P-25）15g、水45g、分散剤（アルドリッチ社製、Triron X-100）1g、直径0.5mmのジルコニアビーズ（ニッカトー社製）30gを入れ、サンドグライNDERミル（アイメックス社製）を用いて1500rpmで2時間分散処理した。得られた分散液からジルコニアビーズを濾別した。得られた分散液中の二酸化チタン微粒子の平均粒径は2.5 μ mであった。なお粒径はMALVERN社製のマスターサイザーにより測定した。

【0157】2. 色素を吸着したTiO₂微粒子層（電極A）の作製

フッ素をドーブした酸化スズを被覆した20mm×20mmの導電性ガラス板（旭ガラス（株）製、TCOガラス-U、表面抵抗：約30 Ω /□）を準備し、その導電層側の両端（端から3mmの幅の部分）にスペーサー用粘着テープを張った後で、導電層上にガラス棒を用いて上記分散液を塗布した。分散液の塗布後、粘着テープを剥離し、室温で1日間風乾した。次にこの半導体塗布ガラス板を電気炉（ヤマト科学（株）製マッフル炉FP-32型）に入れ、450℃で30分間焼成した。半導体塗布ガラス板を取り出し冷却した後、表1に示す色素のエタノール溶液（濃度：3×10⁻⁴mol/L）に3時間浸漬した。色素が吸着した半導体塗布ガラス板を4-tert-ブチルピリジンに15分間浸漬した後、エタノールで洗浄し、自然乾燥させた。このようにして得られた色素増感TiO₂微粒子層の厚さは10 μ mであり、TiO₂微粒子の塗布量は20g/m²であった。また色素の吸着量は、その種類に応じて0.1~10mmol/m²の範囲内であった。

【0158】3. 光電気化学電池の作製

表1に示す溶媒を使用して、0.5mol/Lの電解質塩および0.05mol/Lのヨウ素を含んだ溶液を調製した。この溶液に表1に記載の重量組成比（溶媒+窒素含有高分子化合物+塩を100wt%とした場合の重量組成比）で窒素含有高分子化合物(1-1)を加え、さらに表1に記載のモル比

(窒素含有高分子化合物)反応性窒素原子に対する求電子部位のモル比)で求電子剤(2-6)を混合し、均一な反応溶液とした。

【0159】一方、導電性ガラス板上に形成された色素増感TiO₂微粒子層の上にスペーサーを介して白金を蒸着したガラス板からなる対極の白金薄膜側を載置し、導電性ガラス板と白金蒸着ガラス板とを固定した。得られた組立体の開放端を上記電解質溶液に浸漬し、毛細管現象により色素増感TiO₂微粒子層中に反応溶液を浸透させた。次いで80℃で30分間加熱して、架橋反応を行った。このようにして、図2に示す通り、導電性ガラス板10の

導電層12上に、色素増感TiO₂微粒子層20、電解質層30、および白金薄膜42およびガラス板41からなる対極40が順に積層された本発明の光電気化学電池(サンプルNo. 1)を得た。

【0160】また色素と電解質組成物の組成の組み合わせを表1に示すように変更した以外上記工程を繰り返すことにより、異なる感光層20および/または電荷移動層30を有する本発明の光電気化学電池(サンプルNo. 2~15)を得た。

【0161】

【表1】

表 1

サンプル No.	色素 ⁽¹⁾	窒素含有高分子 ⁽²⁾ (wt%)	電解質塩 ⁽³⁾	溶媒 ⁽⁴⁾	求電子剤 ⁽⁵⁾ (モル比)
1	R-1	1-1(10)	MHIm	AN	2-6(0.1)
2	R-1	1-1(10)	MHIm	PC	2-6(0.2)
3	R-1	1-1(10)	MHIm	NMO	2-6(0.1)
4	R-1	1-1(10)	MHIm	AN	2-7(0.1)
5	R-1	1-4(10)	MHIm	AN	2-6(0.5)
6	R-1	1-7(10)	MHIm	AN	2-6(0.5)
7	R-1	1-9(5)	MHIm	AN	2-6(0.8)
8	R-1	1-1(10)	MBIm	AN	2-6(0.1)
9	R-1	1-1(10)	(CsH ₇) ₄ NI	AN	2-6(0.1)
10	R-13	1-1(10)	MHIm	AN	2-6(0.1)
11	R-16	1-1(10)	MHIm	AN	2-6(0.1)
12	5	1-1(10)	MHIm	AN	2-6(0.1)
13	28	1-1(10)	MHIm	AN	2-6(0.1)
14	29	1-1(10)	MHIm	AN	2-6(0.1)
15	37	1-1(10)	MHIm	AN	2-6(0.1)

注：(1) 色素の記号は上記[2](II)(B)の色素の欄に記載のものと同じ。

(2) 窒素含有高分子の記号は上記[1](A)の窒素含有高分子化合物の欄に記載のものと同じ。

(3) 電解質塩

MHIm：1-メチル-3-ヘキシルイミダゾリウムのヨウ素塩

MBIm：1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムのヨウ素塩

(4) 溶媒

AN：アセトニトリル。

PC：プロピレンカーボネート。

NMO：3-メチル-2-オキサゾリジノン。

(5) 求電子剤の記号は上記[1](B)の求電子剤の欄に記載のものと同じ。

【0162】4. 比較用光電気化学電池A、Bの作製

(1) 比較用光電気化学電池A

前述のようにして色素R-1により色素増感されたTiO₂微

粒子層からなる電極A(20mm×20mm)を同じ大きさの白金蒸着ガラス板にスペーサーを介して重ねあわせた。次に両ガラス板の隙間に毛細管現象を利用して電解液(アセトニトリルと3-メチル-2-オキサゾリジノンとの体積比90/10の混合物を溶媒としたヨウ素0.05mol/L、ヨウ化リチウム0.5mol/Lの溶液)を浸透させて、比較用光電気化学電池Aを作成した。

【0163】(2) 比較用光電気化学電池B(特開平9-27352号に記載の電解質)

前述のようにして色素R-1により色素増感されたTiO₂微粒子層からなる電極A(20mm×20mm)上に、電解液を塗布し、含浸させた。なお電解液は、ヘキサエチレングリコールメタクリル酸エステル(日本油脂化学(株)製、ブレンマーPE-350)1gと、エチレングリコール1gと、重合開始剤として2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(日本チバガイギー(株)製、ダロキュア1173)20mgを含有した混合液に、ヨウ化リチウム500mgを溶解し10分間真空脱気することにより得た。次

に前記混合溶液を含む多孔性TiO₂層を減圧下に置くことにより、多孔性TiO₂層中の気泡を除き、モノマーの浸透を促した後、紫外光照射により重合して高分子化合物の均一なゲルを多孔性TiO₂層の微細空孔内に充填した。このようにして得られたものをヨウ素雰囲気中に30分間曝して、高分子化合物中にヨウ素を拡散させた後、白金蒸着ガラス板を重ね合わせ、比較用光電気化学電池Bを得た。

【0164】5. 光電変換効率の測定
500Wのキセノンランプ（ウシオ電機（株）製）の光をA M1.5フィルター（Oriental社製）およびシャープカットフィルター（Kenko L-42）を通すことにより、紫外線を含まない模擬太陽光とした。光強度は89mW/cm²に調整し

た。

【0165】前述の光電気化学電池の導電性ガラス板10と白金蒸着ガラス板40にそれぞれワニ口クリップを接続し、各ワニ口クリップを電流電圧測定装置（ケースレー SMU238型）に接続した。これに導電性ガラス板10側から模擬太陽光を照射し、発生した電気を電流電圧測定装置により測定した。これにより求められた光電気化学電池の開放電圧（Voc）、短絡電流密度（Jsc）、形状因子（FF）、変換効率（η）、および360時間連続照射時の短絡電流密度および短絡電流密度の低下率をまとめて表2に示す。

【0166】

【表2】

表2

サンプル No.	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	η (%)	360時間後Jsc (mA/cm ²)	Jsc低下率 (%)
1	7.52	0.65	0.50	2.84	3.91	48
2	7.41	0.64	0.47	2.59	4.00	46
3	7.25	0.65	0.45	2.47	4.21	42
4	7.41	0.65	0.49	2.74	3.93	47
5	7.40	0.63	0.49	2.66	3.85	48
6	7.38	0.62	0.51	2.71	4.28	42
7	7.14	0.65	0.58	3.13	3.64	49
8	7.83	0.62	0.52	2.94	3.92	50
9	7.38	0.65	0.44	2.45	4.21	43
10	6.22	0.64	0.51	2.36	3.30	47
11	6.11	0.66	0.47	2.20	3.42	44
12	5.22	0.66	0.47	1.88	3.03	42
13	5.21	0.67	0.47	1.91	2.76	47
14	5.57	0.65	0.51	2.15	3.01	46
15	5.22	0.66	0.52	2.08	2.71	48
比較電池A	9.90	0.60	0.43	2.97	0.21	98
比較電池B	1.53	0.35	0.50	0.31	0.43	72

【0167】比較用光電気化学電池Aと比べ、本発明の光電気化学電池では光電変換特性の劣化が少ないことがわかる。また、比較用光電気化学電池Bと比べ本発明の光電気化学電池では短絡電流密度が大きく、光電変換特性に優れていることが明らかである。

【0168】

【発明の効果】本発明により、耐久性および電荷輸送能に優れた電解質組成物を提供できる。また、この電解質組成物を用いた光電変換特性に優れ、経時での特性劣化が少ない光電変換素子および光電気化学電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

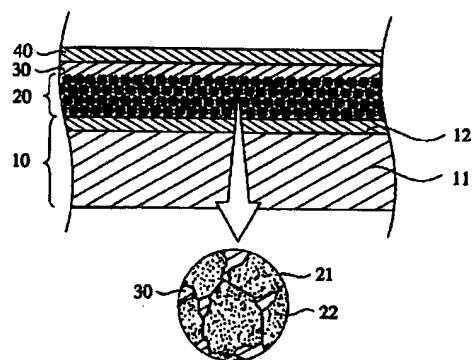
【図1】 本発明の好ましい一実施例による光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図2】 本発明の好ましい他の実施例による光電気化学電池の構造を示す部分断面図である。

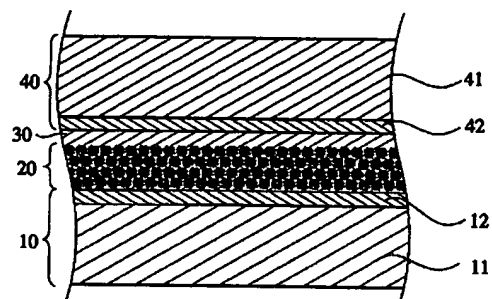
【符号の説明】

- 10・・・導電性支持体
- 11・・・基板
- 12・・・導電層
- 20・・・感光層
- 21・・・半導体微粒子
- 22・・・色素
- 30・・・電解質層
- 40・・・対極
- 41・・・基板
- 42・・・導電層

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

// H 0 1 B 1/06

H 0 1 L 31/04

Z

F ターム (参考) 4J002 BC041 BC091 BC111 BC121
 BG051 BG061 BG071 BG091
 BG121 BH021 BL001 BQ001
 EB016 EB026 EV246 GQ00
 HA05
 4J100 AB02Q AG08P AH02P AL03Q
 AL08P AM21P AN04P AN06P
 BA02P BA06Q BA08P BA15P
 BA22Q BA34P BC43P BC69P
 BC73P BC74P BC75P BC79P
 BC80P BC83P CA01 CA04
 JA43
 5F051 AA14
 5G301 CA30 CD01
 5H032 AA06 AS16 CC16 EE16 EE18
 EE20 HH01